



SENAI CIMATEC

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MODELAGEM
COMPUTACIONAL E TECNOLOGIA INDUSTRIAL**

Doutorado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial

Tese de doutorado

**Modelagem de reator trickle bed empregado na
hidrogenação seletiva de MAPD utilizando CFD**

Apresentada por: Emerentino Brazil Quadro

Orientador: Dra. Lílian Lefol Nani Guarieiro

Co-orientador: Dr. Ivan C. da Cunha Lima

Dezembro de 2016

Emerentino Brazil Quadro

Modelagem de reator trickle bed empregado na hidrogenação seletiva de MAPD utilizando CFD

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial, Curso de Doutorado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial do SENAI CIMATEC, como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial**.

Área de conhecimento: Modelagem de Processos Industriais

Orientador: Dra. Dra. Lílian Lefol Nani Guarieiro
SENAI CIMATEC

Co-orientador: Dr. Ivan C. da Cunha Lima
SENAI CIMATEC

Salvador
SENAI CIMATEC
2016

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC

Q1m Quadro, Emerentino Brazil

Modelagem de reator trickle bed empregado na hidrogenação seletiva de MAPD utilizando CFD / Emerentino Brazil Quadro. – Salvador, 2016.

234 f. il. color.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Lilian Lefol Nani Guarieiro.

Tese (Doutorado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial) – Programa de Pós-Graduação, Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC, Salvador, 2016.

Inclui referências.

1. Reator trickle bed. 2. Modelagem CFD. 3. Meio poroso isotrópico. 4. Hidrogenação de MAPD. I. Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC. II. Guarieiro, Lilian Lefol Nani. III. Título.

CDD: 620.00113

Nota sobre o estilo do PPGMCTI

Esta tese de doutorado foi elaborada considerando as normas de estilo (i.e. estéticas e estruturais) propostas e aprovadas pelo colegiado do Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial e estão disponíveis em formato eletrônico (*download* na Página Web http://ead.fieb.org.br/portal_faculdades/dissertacoes-e-teses-mcti.html ou solicitação via e-mail à secretaria do programa) e em formato impresso somente para consulta.


Ressalta-se que o formato proposto considera diversos itens das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), entretanto opta-se, em alguns aspectos, seguir um estilo próprio elaborado e amadurecido pelos professores do programa de pós-graduação supracitado.

SENAI CIMATEC

Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial
Doutorado em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial


A Banca Examinadora, constituída pelos professores abaixo listados, leram e recomendam a aprovação da Tese de doutorado, intitulada "Modelagem de reator trickle bed empregado na hidrogenação seletiva de MAPD utilizando CFD", apresentada no dia 20 de dezembro de 2016, como requisito parcial para a obtenção do título de **Doutor em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial**.

Orientador:



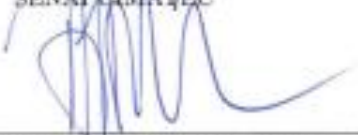
Prof. Dra. Lillian Lefol Nani Guarieiro
SENAI CIMATEC

Co-orientador:




Prof. Dr. Ivan C. da Cunha Lima
SENAI CIMATEC

Membro interno da Banca:



Prof. Dr. Alex Álison Bandeira Santos
SENAI CIMATEC

Membro interno da Banca:




Prof. Dr. Davidson Martins Moreira
SENAI CIMATEC

Membro externo da Banca:



Prof. Dra. Luzia Aparecida Tofaneli
SENAI CIMATEC

Membro externo da Banca:



Prof. Dra. Regina Ferreira Vianna
UFBA

Dedico este trabalho a minha família.

Agradecimentos

De fato, este trabalho não teria chances de progredir, nem teria sequer sido iniciado, sem o apoio de diversas pessoas que nomino a seguir:

- À Braskem, pelo apoio e suporte técnico a esta pesquisa, em especial a Gabriela Carvalho, João Capistrano Abreu e Giorgio Franceschetti, por terem acreditado neste projeto, e a Marcos Vinício, pela colaboração nos ensaios laboratoriais;
- À Faculdade de Tecnologia SENAI Cimatec, por proporcionar um ambiente propício para o desenvolvimento desta e de tantas outras pesquisas;
- Aos professores orientadores, Dra. Lilian Lefol Nani Guarieiro e Dr. Ivan C. da Cunha Lima, pela paciência, disposição em indicar o melhor encaminhamento para esta pesquisa e contribuições fundamentais para definir a estratégia desta investigação;
- Aos professores da Faculdade de Tecnologia SENAI Cimatec, pelas valiosas sugestões e palavras de apoio, e aos seus funcionários, em especial a Julie dos Santos, pela presteza e proatividade;
- Ao colega Elcio Fernando, por ter me apresentado à CFD;
- Ao professor Dr. Hernane Pereira, pelo excelente template Latex, que facilitou muito a elaboração do texto desta tese, no que concerne à sua estruturação, adequação às normas do PPG MCTI e qualidade gráfica;
- A minha família, pelo apoio incondicional e fundamental para conciliar as atividades profissionais, acadêmicas e pessoais, a quem dedico este trabalho.

Salvador, Brasil.
20 de dezembro de 2016.

Emerentino Brazil Quadro

Resumo

A principal característica do reator de leito gotejante (TBR, do inglês *Trickle Bed Reactor*) é a presença de líquido e vapor fluindo através de um meio poroso (leito catalítico), no qual o vapor é uma fase contínua. Este modelo de reator é largamente utilizado para hidrogenação industrial, sendo uma de suas aplicações a eliminação do metil acetileno e propadieno (MAPD) presentes no propileno produzido por plantas de craqueamento térmico a vapor, a fim de atingir a especificação do propileno grau de polímero. A operação ótima deste sistema é fundamental para garantir a adequada eficiência energética da planta industrial e conseqüentemente sua competitividade. Na literatura aberta são raros os estudos sobre a modelagem deste reator, considerando conjuntamente os aspectos cinéticos e de distribuição de fluxo. Isto é particularmente importante para o TBR, muito sensível aos aspectos de transporte de massa e energia, o que limita a utilização de dados de reator laboratorial. Esta investigação tem como objetivo desenvolver um modelo computacional capaz de reproduzir o comportamento do reator trickle bed de uma planta petroquímica onde ocorre a hidrogenação seletiva de MAPD, visando estabelecer as condições ótimas para este processo. Para tanto, foi utilizada a dinâmica dos fluidos computacional (CFD, do inglês *Computational Fluid Dynamics*) como ferramenta para descrever o escoamento de massa e energia através do meio poroso (leito catalítico), acoplado aos modelos cinéticos e de transferência de massa entre fases. A regressão de parâmetros dos modelos cinéticos e sua validação foram realizadas com a utilização de dados operacionais do reator industrial e as simulações CFD foram conduzidas utilizando um *software* comercial (Ansys Fluent). Este estudo assumiu a condição de estado estacionário e a assunção de um meio poroso isotrópico. Com base nos modelos obtidos, foi possível construir uma superfície de respostas do sistema para as variáveis manipuláveis e definir o conjunto ótimo de parâmetros operacionais para alcançar o melhor desempenho do sistema analisado. Com isto, a aplicação dos parâmetros ótimos de processo no TBR estudado apresenta potencial de captura financeira superior a 1 milhão de Reais por ano. O modelo desenvolvido colabora no entendimento dos fenômenos que ocorrem no interior do TBR utilizado para hidrogenação de MAPD e deverá ser útil no projeto de novos reatores trickle bed para esta função e avaliação prévia de modificações de processo.

Palavras-chave: Reator trickle bed. Modelagem CFD. Meio poroso. Hidrogenação de MAPD. Otimização do processo de olefinas.

Abstract

The main characteristic of the TBR (Trickle Bed Reactor) is the presence of liquid and vapor flowing through a porous medium (catalytic bed), where the vapor is a continuous phase. This kind of reactor is extensively applied in the industrial hydrogenation processes, including the system responsible to eliminate the methyl acetylene and propadiene (MAPD) present in the propylene produced by thermal cracking plants, in order to reach the specification for the propylene polymer grade. The optimum operation of this system is critical to guarantee the proper energy efficiency of the industrial plants and consequently their competitiveness. The studies regarding this reactor, considering both the kinetic aspects and flow distribution, are quite rare in the open literature. This is particularly important for TBR, very sensitive to the mass and energy transport aspects, resulting in poor representativity of laboratory scale reactor data. This investigation intended to develop a computational model capable to reproduce the behavior of a running on-site TBR, integrated to a petrochemical plant, applied to selective hydrogenation of MAPD, in order to determine the optimal operational conditions. Computational Fluid Dynamics (CFD) was utilized as a tool to describe the mass and energy flow through a medium porous (catalytic bed), coupled to the kinetic and inter-phases mass transfer models. The parameters regression of the kinetic models and their validation were performed by using operational data from the running on-site industrial reactor and it was utilized a commercial software (Ansys Fluent) to run the CFD simulations. This study has assumed the steady state condition and the isotropic porous medium. Based on the obtained models, it was possible to build a response surface from the system, referred to variations on the handled variables and to define the best set of operational parameters to achieve the optimum process performance. The application of this set of optimal parameters to the referred TBR can result in a financial earning higher than 1 million of Brazilian Reais per year. The obtained models could aid to understand the phenomena present inside the TBR applied to MAPD hydrogenation and they are able to be utilized to design new trickle bed reactors for this function and to evaluate previously the industrial process modifications.

Keywords: Trickle bed reactor. CFD modelling. Porous media. MAPD hydrogenation. Olefins process optimization.

Sumário

1	Introdução	11
1.1	Objetivos	9
1.1.1	Objetivo geral	9
1.1.2	Objetivos específicos	9
2	Revisão Bibliográfica	11
2.1	Reatores Catalíticos para os Processos Petroquímicos	16
2.2	Purificação do Propeno Grau Polímero	21
2.3	Características dos Processos de Hidrogenação de MAPD	23
2.3.1	O reator trickle bed	29
2.4	Cinética das Reações do Processo de Hidrogenação Seletiva de MAPD	34
2.5	Catalisadores Utilizados para Hidrogenação Seletiva de MAPD	40
2.6	Principais Parâmetros dos Reatores Trickle Bed	42
2.7	Histórico da CFD e sua Aplicação Atual na Indústria Petroquímica	47
2.8	O Meio Poroso na Simulação CFD	55
2.9	Abordagens Utilizadas nas Simulações CFD de Reatores Trickle Bed	57
2.9.1	Modelos de equilíbrio líquido-vapor	67
3	Metodologia	69
3.1	Fluxograma Básico e Premissas da Investigação	69
3.2	Características do Reator Trickle Bed Utilizado nesta Investigação	72
3.3	Caracterização do Meio Poroso e do Reator Industrial	74
3.3.1	Características texturais do catalisador	74
3.3.2	Determinação da permeabilidade do meio poroso	75
3.3.3	Características geométricas do reator	77
3.4	Variáveis Monitoradas e Manipuladas e Janela Operacional Explorada	78
3.4.1	Incertezas das medidas das variáveis monitoradas e manipuladas	80
3.5	Pré-Tratamento dos Dados de Operacionais	81
3.6	Restrições Experimentais e Limitações de Transporte de Massa	85
3.7	Determinação da Solubilidade do Hidrogênio na Fase Líquida	87
3.8	Modelos de Taxa de Reação e de Desativação Adotados	89
3.9	Simulação CFD	90
3.9.1	Geometria desenvolvida para o reator trickle bed	92
3.9.2	Equações governantes e condições de contorno	95
3.9.3	Características da malha	102
3.9.4	Opções selecionadas de configuração para a simulação CFD	103
3.9.5	Recursos computacionais utilizados	114
3.10	Testes de Sensibilidade das Simulações	115
3.11	Algoritmo Empregado para Regressão de Parâmetros	117
3.12	Validação dos Modelos Cinético e de Desativação	119
3.13	Metodologia Aplicada para Quantificar os Ganhos com Otimização	121
3.14	Estratégia Proposta para Otimização do Reator Industrial	122

4	Resultados e Discussão	127
4.1	Caracterização Experimental do Leito Catalítico	127
4.2	Algoritmo das UDF's	131
4.2.1	Transferência de massa entre fases devido à vaporização dos hidro- carbonetos	131
4.2.2	Transferência de massa devido à absorção de hidrogênio pela fase líquida	132
4.2.3	Modelos cinéticos propostos para as taxas de reação	133
4.3	Análise de Sensibilidade e Avaliação da Malha Gerada	138
4.4	Análise de Limitações de Transporte de Massa	143
4.5	Análise da Incerteza da Análise das Composições Químicas	145
4.6	Regressão dos Parâmetros dos Modelos Cinéticos e de Desativação	147
4.7	Validação dos Modelos Cinéticos e de Desativação	152
4.8	Análise Fluidodinâmica no Interior do Leito Catalítico	161
4.9	Perfil de Distribuição das Reações	165
4.10	Comparação com a Literatura	171
4.11	Atuação para Otimização do Reator Industrial	177
5	Conclusões	185
6	Considerações Finais	189
6.1	Sugestões de Trabalhos Futuros	189
	Referências Bibliográficas	191
A	Divulgação da Pesquisa	201
B	UDF's Empregadas nas Simulações CFD	203
C	Dados Operacionais Utilizados na Regressão dos Parâmetros do Modelos Cinéticos e de Desativação Catalítica	211
D	Dados Operacionais Utilizados na Validação dos Modelos Cinéticos e de Desativação Catalítica	215
E	Resultados das Simulações CFD para Regressão dos Parâmetros dos Modelos Cinéticos e de Desativação	217
F	Resultados das Simulações CFD para Validação dos Modelos Cinéticos e de Desativação Catalítica	219

Lista de Tabelas

1.1	Exemplo ilustrando o custo da perda de seletividade do reator de hidrogenação seletiva de MAPD	8
2.1	Comparação entre o computador de bordo da Apollo 11 e o Iphone 5s. . .	50
2.2	Parâmetros e valores de referência utilizados para avaliar a qualidade da malha gerada	62
3.1	Valores das medições realizadas nos ensaios experimentais de permeabilidade e resultados dos cálculos.	77
3.2	Faixa de variação planejada das variáveis monitoradas e manipuladas do reator de hidrogenação seletiva de MAPD.	80
3.3	Faixas de variação das variáveis de processo do sistema de hidrogenação seletiva de MAPD para as quais foram calibrados os instrumentos de medição de temperatura, pressão e vazão e suas incertezas correspondentes.	81
3.4	Valores adotados para os parâmetros ajustáveis do modelo de turbulência $k - \varepsilon$ <i>realizable</i>	100
3.5	Principais parâmetros utilizados para configuração da simulação CFD do reator de hidrogenação seletiva de MAPD - Parte I.	108
3.6	Principais parâmetros utilizados para configuração da simulação CFD do reator de hidrogenação seletiva de MAPD - Parte II.	111
3.7	Entalpias padrão de formação dos compostos envolvidos nas reações químicas do reator de hidrogenação seletiva de MAPD.	113
3.8	Características do desktop utilizado nas simulações CFD.	114
3.9	Condições das variáveis de entrada que não foram alteradas nas diversas simulações realizadas para construção da superfície de respostas do sistema.	123
3.10	Conjunto dos valores para a vazão de recirculação e vazão de alimentação de hidrogênio utilizados nas diversas simulações realizadas para construção da superfície de respostas do sistema.	124
4.1	Medidas experimentais dos ensaios para caracterização do meio poroso e resultados dos cálculos de permeabilidade.	128
4.2	Principais propriedades texturais do catalisador utilizado.	129
4.3	Medidas experimentais dos ensaios para medição de absorção de hidrogênio pela mistura líquida de hidrocarbonetos.	132
4.4	Lista dos parâmetros empregados nas equações de taxas de reação de hidrogenação de MA, PD e propeno.	137
4.5	Dados de entrada das simulações CFD para análise de sensibilidade de malha.	138
4.6	Valores dos parâmetros qualificadores da malha criada para as simulações CFD.	141
4.7	Replicatas de análises de amostra padrão no analisador de composição de carga fresca do reator de hidrogenação de MAPD.	146
4.8	Replicatas de análises de amostra padrão no analisador de composição de saída do reator de hidrogenação de MAPD.	146
4.9	Parâmetros estatísticos das replicatas de análise de padrão analítico pelo analisador de carga fresca do reator, incluindo o Limite Inferior (LI) e Limite Superior (LS) do intervalo de confiança de 95%.	147

4.10	Parâmetros estatísticos das replicatas de análise de padrão analítico pelo analisador da saída do reator, incluindo o Limite Inferior (LI) e Limite Superior (LS) do intervalo de confiança de 95%.	147
4.11	Lista dos valores finais dos parâmetros regredidos para as equações de taxas de reação de hidrogenação de MA, PD e propeno.	148
4.12	Valores de R^2 em relação à curva identidade para os dados preditos versus medidos nos experimentos de validação do modelo e p -value para o a hipótese de desvios aderentes à distribuição normal.	157
4.13	Medidas dos desvios na predição da conversão de MA e PD nos experimentos realizados para validação dos modelos cinéticos para o reator industrial de hidrogenação seletiva de MAPD.	159
4.14	Desvios padrão, desvios médios e intervalos de confiança de 95% para o resíduo na predição de MA, PD e propano na saída do reator de hidrogenação de MAPD.	159
4.15	Valores de desvios padronizados percentuais do MA e do PD obtidos a partir dos experimentos de validação e seus respectivos p -value.	160
4.16	Comparação entre o presente estudo e a investigação de Uygur, Atalay e Savasci (1998) quanto à capacidade de predição da taxa de reação de hidrogenação de MA, usando como parâmetros o desvio absoluto médio e o MSE (<i>Mean Square Error</i>)	172
4.17	Comparação entre o presente estudo e a investigação de Uygur, Atalay e Savasci (1998) quanto à capacidade de predição da taxa de reação de hidrogenação de PD, usando como parâmetros o desvio absoluto médio e o MSE (<i>Mean Square Error</i>)	172
4.18	Resultados das simulações CFD para obtenção da superfície de respostas para o reator após 125 dias de operação, considerando uma determinada vazão e composição de carga fresca.	179
C.1	Dados operacionais do sistema industrial de hidrogenação seletiva de MAPD, tratados estatisticamente e utilizados para a regressão dos parâmetros dos modelos cinéticos e de desativação catalítica.	211
D.1	Dados operacionais do sistema industrial para hidrogenação seletiva de MAPD, tratados estatisticamente e utilizados para a validação dos modelos cinéticos e de desativação catalítica.	215
E.1	Resultados da iteração final das simulações realizadas para regressão dos parâmetros dos modelos cinéticos e de desativação catalítica.	217
F.1	Resultados da iteração final das simulações realizadas para validação dos modelos cinéticos e de desativação catalítica.	219

Lista de Figuras

1.1	Mapa conceitual envolvendo a questão focal da investigação.	6
2.1	Estrutura das principais moléculas orgânicas.	12
2.2	Setor Petroquímico no Brasil.	13
2.3	Esquema simplificado do processo da planta de pirólise onde se insere o processo de hidrogenação de MAPD avaliado nesta investigação.	14
2.4	Influência da COT sobre o rendimento do forno de pirólise de nafta em eteno, mantidas todas as demais variáveis de operação inalteradas.	15
2.5	Representação simplificada de um reator trickle bed, onde G e L representam as fases gasosa e líquida respectivamente.	18
2.6	Diagramas simplificados dos principais processos de separação das plantas de pirólise: (A) <i>front-end demethanizer</i> , (B) <i>front-end deethanizer</i> e (C) <i>front-end depropanizer</i>	24
2.7	Arranjo de processo típico da hidrogenação de MAPD em fase vapor.	27
2.8	Arranjo de processo típico da hidrogenação de MAPD em fase líquida.	28
2.9	Representação simplificada dos diferentes regimes de escoamento bifásico através de um leito fixo catalítico.	30
2.10	Mapa de regimes de escoamento em função do número de Reynolds de cada fase, obtido a partir de escoamento de ar e água.	31
2.11	Os diferentes graus de dificuldades no projeto do reator.	32
2.12	Algumas características do reator que interferem nos efeitos de transporte.	33
2.13	Representação gráfica das etapas do mecanismo de hidrogenação do eteno segundo LHHW. (A) Adsorção dos reagentes nos sítios ativos do catalisador, (B) e (C) são as etapas de rearranjo das ligações químicas dos reagentes adsorvidos e (D) é a dessorção dos produtos.	35
2.14	Diferentes formatos de partículas de catalisador: (a) Esférica, (b) cilíndrico, (c) trilobar e (d) cilindro oco.	45
2.15	Comparação da distribuição radial de vazão de líquido através de um leito poroso, considerando um distribuidor tipo chaminé e um distribuidor de última geração apresentado pela Axens, baseado em imagens tomográficas de seções transversais tomadas a 0,50 m do topo do leito.	47
2.16	Evolução da capacidade do computador mais rápido durante a segunda metade do século XX.	48
2.17	Exemplo de aspecto visual de malha estruturada e não-estruturada.	63
3.1	Fluxograma básico da metodologia empregada nesta investigação.	69
3.2	Partículas do catalisador que compõem o meio poroso, comparativamente a uma escala graduada em milímetros.	74
3.3	Diagrama simplificado do aparato utilizado para medição da permeabilidade do leito.	76
3.4	Distribuidor de carga bifásica sobre o leito catalítico.	77
3.5	Variáveis de processo monitoradas e manipuladas (destacadas em verde) do reator estudado.	79

3.6	Diagrama simplificado de processo do sistema de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida, ilustrando as variáveis medidas (em azul) e as variáveis requeridas pela simulação não medidas na planta (em vermelho).	83
3.7	Tela capturada com as informações de saída da simulação para determinação das vazões e composições das fases alimentadas ao reator de hidrogenação de MAPD, desenvolvida no software Aspen Hysys, usando a equação de estado de SRK).	84
3.8	Metodologia empregada para determinação das vazões e composições das fases alimentadas ao reator trickle bed.	85
3.9	Representação esquemática do comportamento da conversão de MAPD ao longo do processo de desativação catalítica quando a conversão global é limitada por efeitos de transporte (a) e quando não há esta limitação (b).	86
3.10	Esquema simplificado do processo utilizado para obtenção dos dados de solubilidade de hidrogênio na mistura de hidrocarbonetos leves.	88
3.11	Exemplo ilustrativo do comportamento da distribuição do fator de atividade em função do tempo de campanha (em dias) ao longo do leito.	90
3.12	Metodologia geral para aplicações CFD, adaptada para a modelagem da cinética das reações de hidrogenação de MAPD.	91
3.13	Lay out do sistema reacional estudado, no qual (1) representa a alimentação do reator, (2) simboliza a reação do reator onde se encontra o leito catalítico e (3) é a saída do reator	92
3.14	Distribuidores de alimentação (prato chaminé) e de saída do reator.	93
3.15	Principais dimensões do reator industrial utilizado na investigação e localização dos poços de termopares.	94
3.16	Representação do domínio empregado nas simulações do reator trickle bed, onde body 1 e body 3 são regiões do reator nas quais não há leito catalítico, enquanto body 3 indica a região do domínio ocupada pelo leito catalítico (meio prosa)	95
3.17	Representação de um volume de controle genérico em relação aos eixos de coordenadas cartesianas, com o sentido resultante do fluxo mássico pelas suas fronteiras e a localização do centróide (P).	96
3.18	Representação esquemática bidimensional de uma malha nas proximidades de uma parede e do perfil de escoamento nesta região.	103
3.19	Volume de controle com a localização de seu centróide (P) e interface com volumes de controle vizinhos.	105
3.20	Exemplo ilustrativo da análise de sensibilidade da simulação CFD em relação ao refinamento da malha.	116
3.21	Exemplo ilustrativo da análise de sensibilidade da simulação CFD em relação ao número de iterações.	117
3.22	Algoritmo simplificado para simulação do reator quando é informada a composição da carga fresca.	125
4.1	Distribuição de probabilidades do diâmetro das partículas da amostra analisada.	127
4.2	Valores de permeabilidade do leito catalítico obtidos em laboratório em função da velocidade de escoamento.	128
4.3	Comparação entre os valores experimentais (planta industrial) e simulados do gradiente de pressão do reator de hidrogenação seletiva de MAPD.	130

4.4	Dados de fração mássica de hidrogênio na fase líquida em diversas temperaturas, obtidos para a mistura de hidrocarbonetos e hidrogênio efluente do reator industrial a 19,51 kgf/cm ² g.	133
4.5	Variação da resposta da simulação à mudança do número de tetraedros resultados da discretização do domínio.	139
4.6	Aspecto da malha de uma seção transversal reta do reator.	142
4.7	Detalhe da malha na parede do reator.	142
4.8	Variação do teor de MA e PD na saída do reator industrial ao longo da campanha do leito catalítico.	144
4.9	Cromatograma da amostra de carga líquida alimentada ao reator de hidrogenação seletiva de MAPD.	146
4.10	Comparação entre os valores medidos e preditos da temperatura no interior do leito catalítico, onde há monitoramento, nos 26 ensaios experimentais usados para a regressão dos parâmetros do modelo cinético.	150
4.11	Comparação entre os valores medidos e preditos do teor de metil acetileno MA na saída do reator nos 26 ensaios experimentais usados para a regressão dos parâmetros do modelo cinético.	150
4.12	Comparação entre os valores medidos e preditos do teor de propadieno PD na saída do reator nos 26 ensaios experimentais usados para a regressão dos parâmetros do modelo cinético.	151
4.13	Comparação entre os valores medidos e preditos do teor de propano (PA) na saída do reator nos 26 ensaios experimentais usados para a regressão dos parâmetros do modelo cinético.	151
4.14	Análise comparativa das concentrações (frações mássicas) medidas experimentalmente e simuladas de metil acetileno, propadieno e propano na saída do reator trickle bed de hidrogenação seletiva de MAPD nos experimentos para validação dos modelos cinéticos e de desativação catalítica.	154
4.15	Comparação entre os valores medidos e preditos da temperatura no interior do leito catalítico, onde há monitoramento, nos 10 ensaios experimentais usados para a validação do modelo cinético.	155
4.16	Comparação entre os valores medidos e preditos do teor de MA na saída do reator nos 10 ensaios experimentais usados para a validação do modelo cinético.	155
4.17	Comparação entre os valores medidos e preditos do teor de PD na saída do reator nos 10 ensaios experimentais usados para a validação do modelo cinético.	156
4.18	Comparação entre os valores medidos e preditos do teor de propano na saída do reator nos 10 ensaios experimentais usados para a validação do modelo cinético.	156
4.19	Disposição gráfica dos resíduos observados na predição dos teores de MA, PD e propano na saída do reator em estudo nos 10 experimentos utilizados para a validação dos modelos de taxa de reação, em ppmW.	158
4.20	Intervalo de variação do desvio padronizado percentual para o MA e para o PD, com 95% de confiança.	161
4.21	Valores médios de números de Reynolds obtidos via simulação em diversas seções transversais do leito catalítico, utilizando o ensaio número 6, dentre aqueles executados para validação dos modelos cinéticos.	162

4.22	Análise da dispersão radial da velocidade axial no interior do leito catalítico em diversas seções transversais, tomadas a 1,0 m da base do leito catalítico (a), 1,5 m da base do leito catalítico (b), 2,5 m da base do leito catalítico (c) e 3,0 m da base do leito catalítico (d).	164
4.23	Análise da variação da fração volumétrica da fase líquida ao longo do leito catalítico, no experimento número 6 dos ensaios de validação.	165
4.24	Resultado da simulação CFD referente à distribuição da reação de hidrogenação de MA PD e propeno ao longo do leito catalítico após 97,9 dias de operação.	166
4.25	Resultado da simulação CFD referente à distribuição da taxa de reação de hidrogenação de MA PD e propeno ao longo do leito catalítico após 118,2 dias de operação.	166
4.26	Resultado da simulação CFD referente à distribuição da taxa de reação de hidrogenação de MA PD e propeno ao longo do leito catalítico após 145,9 dias de operação.	167
4.27	Resultado da simulação CFD referente à distribuição da temperatura (em K) ao longo do leito catalítico após 97,9, 118,2 e 145,9 dias de operação, comparados com os valores medidos.	168
4.28	Resultado da simulação CFD referente à distribuição da concentração de MA (fração mássica) ao longo do leito catalítico após 97,9, 118,2 e 145,9 dias de operação.	169
4.29	Resultado da simulação CFD referente à distribuição da concentração de PD (fração mássica) ao longo do leito catalítico após 97,9, 118,2 e 145,9 dias de operação.	169
4.30	Resultado da simulação CFD referente à distribuição da concentração de propano (fração mássica) ao longo do leito catalítico após 97,9, 118,2 e 145,9 dias de operação.	170
4.31	Perfil da taxa de transferência de massa de hidrogênio entre as fases (em $\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$) ao longo do leito catalítico após 97,9, 118,2 e 145,9 dias de operação.	171
4.32	Valores medidos na planta industrial e obtidos por esta investigação para as taxas médias de hidrogenação de MA ao longo do leito catalítico em diferentes momentos da campanha do reator.	173
4.33	Valores medidos na planta industrial e obtidos por esta investigação para as taxas médias de hidrogenação de PD ao longo do leito catalítico em diferentes momentos da campanha do reator.	174
4.34	Série temporal dos valores normalizados de concentração de MA, medidos em planta industrial e preditos pelo modelo, na saída do reator, segundo a investigação de Wu et al. (2011)	175
4.35	Série temporal dos valores normalizados de concentração de MA, medidos em planta industrial e preditos pelo modelo, na saída do reator, segundo a presente investigação.	175
4.36	Série temporal dos valores normalizados de concentração de PD, medidos em planta industrial e preditos pelo modelo, na saída do reator, segundo a investigação de Wu et al. (2011)	176
4.37	Série temporal dos valores normalizados de concentração de PD, medidos em planta industrial e preditos pelo modelo, na saída do reator, segundo a presente investigação.	176
4.38	Redução da margem operacional da unidade industrial (MMR\$/ano) em função da quantidade de propeno hidrogenado (t/h) no reator de hidrogenação de MAPD.	178

4.39	Teor de MAPD na saída do reator em função da vazão de recirculação e da vazão de hidrogênio, para uma determinada condição de processo da carga fresca.	181
4.40	Quantidade de propeno hidrogenado no reator em função da vazão de recirculação e vazão de hidrogênio, para uma determinada condição de processo da carga fresca.	181
4.41	Variação do teor de propano na saída de um determinado reator de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida em função da vazão de recirculação e vazão de hidrogênio para o reator - superfície de respostas baseado no trabalho de Samimi et al. (2015)	182

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

Abreviaturas e Siglas

AGN	Algoritmo de Gauss-Newton
ALE	Método Euleriano-Lagrangiano
CFD	Computational Fluid Dynamics (Dinâmica do Fluidos Computacional)
CO	Monóxido de carbono
COP	Coil Outlet Pressure (Pressão de Saída de Serpentina)
COT	Coil Outlet Temperature (Temperatura de Saída de Serpentina)
CSTR	Modelo de Reator de tanque agitado continuamente, do inglês <i>Continuous Stirred-Tank Reactor Model</i>
DNS	Simulação numérica direta
EDVAC	Acrônimo de computador eletrônico automático de variáveis discretas
ENIAC	Acrônimo de integrador numérico eletrônico e computador
ETBE	Éter Etil Terc-Butílico
HVC	High Value Chemicals (Químicos de Alto Valor)
IFP	Instituto Francês do Petróleo
LES	Classe de modelos de turbulência - Simulação de grandes escalas
LHHW	Modelo cinético baseado em adsorção em sítios catalíticos desenvolvido por Langmuir, Hinshelwood, Hougen e Watson
MA	Metilacetileno
MAPD	Metilacetileno e Propadieno
MDF	Método das Diferenças Finitas
MML	Método de Marquardt-Levenberg
MSE	Erro Quadrático Médio, do inglês <i>Mean Square Error</i>
MT	Máquina de Turing
MTY	Millions Tons per Year (Milhões de Toneladas por Ano)
MVF	Método dos Volumes Finitos
NASA	Agência espacial norte americana
PA	Propano
PCI	Poder Calorífico Inferior
PD	Propadieno
PP	Propeno
PPGMCTI ..	Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional e Tecnologia Industrial
PSA	Equipamento destinado a realizar a separação de misturas gasosas por adsorção seletiva, em especial, é utilizado para purificação de hidrogênio, do inglês <i>Pressure Swing Adsorption</i>
RANS	Classe de modelos de turbulência <i>Reynolds Average Navier-Stokes</i>
SRK	Modelo termodinâmico de Soave-Redlich-Kwong
TBR	Trickle Bed Reactor (Reator Trickle Bed)
TEMA	Norma que padroniza os projetos de trocadores de calor tubulares, expedida pela Associação dos Fabricantes de Trocadores Tubulares, do inglês <i>Tubular Exchanger Manufacturers Association, Inc.</i>
UDF	Função Definida pelo Usuário, do inglês <i>User Defined Function</i>
UNIVAC	Acrônimo de computador automático universal
VOF	Técnica de modelagem de escoamentos bifásicos, do inglês <i>Volume Of Fluid</i>

Símbolos

A	Área da secção transversal de um leito fixo (m^2)
\vec{A}	Vetor ortogonal à face f de uma dada célula, partindo do centro desta face
A_i	Fator pré-exponencial da constante de equilíbrio de adsorção do componente i ($m^3/kgmol$)
Act_i	Fração da atividade plena do catalisador para a reação de hidrogenação do componente i
AK_i	Fator pré-exponencial da constante cinética da reação de hidrogenação do componente i ($kgmol/m^3s$)
a	Velocidade do som no meio (m/s)
a_p	Superfície específica da partícula (m^2/kg)
C	Fator de amortecimento do método de Marquardt-Levenberg
$C_{1\varepsilon}$	parâmetro do modelo de turbulência $k - \varepsilon$
C_{l_i}	Concentração do componente i na fase líquida ($kgmol/kg$)
C_2	parâmetro do modelo de turbulência $k - \varepsilon$
C_{e_i}	Concentração do reagente i na entrada do reator ($kgmol/m^3$)
C_{g_i}	Concentração do componente i na fase gasosa i ($kgmol/kg$)
Cm_i	Concentração medida do reagente i ($kgmol/m^3$)
Cp_i	Concentração predita do reagente i ($kgmol/m^3$)
Cs_{H_2}	Fração mássica de hidrogênio solubilizado na fase líquida
D_p	Diâmetro da partícula (m)
DN_i	Desvio padronizado para a predição da concentração do reagente i
DT_n	Desvio de temperatura num dado ponto n ($^\circ C$)
EA_i	Razão entre as energias de adsorção e dessorção do componente i
EK_i	Energia de ativação da reação de hidrogenação do componente i dividido pela constante universal dos gases perfeitos (K)
e	Energia interna (m^2/s^2)
F	Força externa por unidade de massa (m/s^2)
F_{ij}	Transferência de massa entre as fases i e j (kg/m^3s)
f	Índice que representa uma face de uma dada célula (volume finito)
g	Aceleração da gravidade ao nível do mar ($9,81 m/s^2$)
G_b	Geração de energia cinética de turbulência devido à força de <i>buoyancy</i> (kg/s^3m)
G_k	Geração de energia cinética de turbulência devido ao gradiente de velocidade média (kg/s^3m)
H_{MA}°	Entalpia padrão de formação do MA ($J/kgmol$)
H_{PA}°	Entalpia padrão de formação do propano ($J/kgmol$)
H_{PD}°	Entalpia padrão de formação do PD ($J/kgmol$)
H_{PE}°	Entalpia padrão de formação do propeno ($J/kgmol$)
$[H_2]$	Concentração de hidrogênio na proximidade do sítio cataliticamente ativo ($kgmol/m^3$)
h_{pq}	Entalpia mássica do fluxo da fase q para a fase p (J/kg)
\hat{I}	Vetor unitário
J	Matriz Jacobiano
k	Permeabilidade do meio poroso (m^2) ou parâmetro do modelo de turbulência $k - \varepsilon$ (kg/s^3m)
K_l	Gradiente de pressão dinâmico (Pa)
K_H	Coefficiente de condução térmica ($kg.m/s^3K$)
K_{H_2}	Constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio ($m^3/kgmol$)
K_{MA}	Constante de equilíbrio de adsorção do metil acetileno ($m^3/kgmol$)
K_{PA}	Constante de equilíbrio de adsorção do propano ($m^3/kgmol$)
K_{PD}	Constante de equilíbrio de adsorção do propadieno ($m^3/kgmol$)
K_{PE}	Constante de equilíbrio de adsorção do propeno ($m^3/kgmol$)
K_{MAH_2}	Constante de equilíbrio de adsorção do metil acetileno do modelo de Uygur ($m^3/kgmol$)
K_{PDH_2}	Constante de equilíbrio de adsorção do propadieno do modelo de Uygur ($m^3/kgmol$)
k_{MA}	Constante cinética da reação de mono-hidrogenação de MA ($kgmol/m^3s$)
k_{PD}	Constante cinética da reação de mono-hidrogenação de PD ($kgmol/m^3s$)

k_{PE}	Constante cinética da reação de hidrogenação de propeno ($\text{kgmol/m}^3\text{s}$)
L	Comprimento linear (m)
LI	Limite inferior do intervalo de confiança 95%
LS	Limite superior do intervalo de confiança 95%
\dot{m}_{pq}	Vazão mássica entre as fases p e q ($\text{kg/m}^3\text{s}$)
$[MA]$	Concentração de metil acetileno na proximidade do sítio cataliticamente ativo (kgmol/m^3)
N	Razão entre os diâmetros do leito e da partícula de catalisador e também o número de faces de uma dada célula (volume finito)
n	Número de elementos de uma população
P	Pressão (Pa)
$[PA]$	Concentração de propano na proximidade do sítio cataliticamente ativo (kgmol/m^3)
$[PD]$	Concentração de propeno na proximidade do sítio cataliticamente ativo (kgmol/m^3)
$[PE]$	Concentração de propeno na proximidade do sítio cataliticamente ativo (kgmol/m^3)
q	Velocidade superficial (m/s) ou vazão volumétrica (m^3/s)
R	Constante universal dos gases perfeitos ($8,31 \text{ J/mol.K}$)
R^2	Coefficiente de determinação de ajuste de curva
R_{ig}	Troca de momento entre as fases líquida e gasosa ($\text{kg/s}^2\text{m}^2$)
Re_p	Número de Reynolds de um escoamento em meio poroso
r	Vetor dos resíduos
r_{cons_i}	Taxa de desaparecimento do componente i devido a reações químicas ($\text{kg/m}^3\text{s}$)
r_i	Taxa de reação de hidrogenação do componente i ($\text{kgmol/m}^3\text{s}$)
r_{MA}	Taxa de mono-hidrogenação de metil acetileno ($\text{kgmol/m}^3\text{s}$)
r_{PD}	Taxa de mono-hidrogenação de propadieno ($\text{kgmol/m}^3\text{s}$)
r_{PE}	Taxa de hidrogenação de propeno ($\text{kgmol/m}^3\text{s}$)
r_{prod_i}	Taxa de produção do componente i devido a reações químicas ($\text{kg/m}^3\text{s}$)
S_q	Reduça de momento devido ao escoamento da fase q pelo meio poroso
Sm_q	Vazão mássica acrescida ou retirada da fase q ($\text{kg/m}^3\text{s}$)
St	Módulo da média do tensor tensão (Pa)
t	Tempo (s)
T	Temperatura (K)
Tm_n	Temperatura medida num dado ponto n ($^{\circ}\text{C}$)
Tp_n	Temperatura predita num dado ponto n ($^{\circ}\text{C}$)
u	Velocidade intersticial média do fluido no meio poroso (m/s)
V	Volume (m^3)
v	Velocidade superficial do fluido no meio poroso (m/s)
$WHSV$	Velocidade espacial mássica horária em um determinado leito catalítico, do inglês <i>Weight Hourly Space Velocity</i> (h^{-1})
\bar{y}	Média aritmética dos valores da variável y
\hat{y}	Valor predito pelo modelo para a variável y
Yl_i	Fração mássica do componente i na fase líquida
Y_M	Influência da variação da turbulência devido à compressão na dissipação de energia ($\text{kg/s}^3\text{m}$)
Yv_i	Fração mássica do componente i na fase vapor
Y_+	Parâmetro referente à adequação da malha nas proximidades da parede do domínio
Z_{AMA}	Parâmetro ajustável do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do MA (m^{-1})
Z_{APD}	Parâmetro ajustável do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do MA (m^{-1})
Z_{APE}	Parâmetro ajustável do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do MA (m^{-1})
Z_{BMA}	Parâmetro ajustável do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do PD
Z_{BPD}	Parâmetro ajustável do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do PD
Z_{BPE}	Parâmetro ajustável do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do PD
Z_{CMA}	Parâmetro ajustável do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do propeno
Z_{CPD}	Parâmetro ajustável do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do propeno
Z_{CPE}	Parâmetro ajustável do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do propeno

Letras gregas

α_p	Fração vaporizada da fase p
β	Constante de Kozeny ou Vetor de parâmetros
γ	Porosidade ou fração de vazios do meio poroso ou o vetor dos desvios na predição de uma variável
ε	parâmetro do modelo de turbulência $k - \varepsilon$ (kg/s ⁴ m)
Δ	Vetor incremento ou indicação de variação de uma determinada grandeza
$\bar{\varepsilon}$	Erro médio na predição de uma variável
θ	Uma dada grandeza associada a uma célula e descrita por equações governantes de conservação
θ_f	Valor de uma dada grandeza associado ao centróide de a uma célula (volume finito)
$\bar{\theta}_f$	Média dos valores da grandeza θ associados aos centróides de duas células que compartilham uma face f
θ_n	Valor nodal da grandeza θ
$\bar{\theta}_n$	Média dos valores nodais da grandeza θ
λ_q	Viscosidade de cisalhamento da fase q (Pa.s)
μ_q	Viscosidade dinâmica da fase q (Pa.s)
μ_{eff}	Viscosidade efetiva, definida como a soma da viscosidade laminar com a viscosidade turbulenta (Pa.s)
ρ	Massa específica (kg/m ³)
ρ_{leito}	Massa específica do leito catalítico (kg/m ³)
$\rho_{particula}$	Massa específica da partícula de catalisador (kg/m ³)
σ	Desvio padrão de uma população
σ_k	parâmetro do modelo de turbulência $k - \varepsilon$
σ_ε	parâmetro do modelo de turbulência $k - \varepsilon$
$\hat{\tau}_p$	Tensor tens ao para a fase p (Pa)
ϕ_{lg}	Coefficiente de troca de momento entre as fases líquida e gasosa (kg/m ² s)
ψ	Desvio padrão normalizado para um conjunto de dados
ω	Regra de quadratura para a função θ

Introdução

A petroquímica é definida como a química feita a partir do petróleo (GREEN; WITTCOFF, 2003) e passou a ter o seu uso massificado a partir da segunda guerra mundial (KRISHNAN; SEN; RAMAMURTHI, 2015). Já na década de 1960, a petroquímica se tornou um dos maiores setores da indústria mundial (SEIDL et al., 2012). Isto se deveu em grande parte à adequação dos produtos petroquímicos à logística da guerra e à necessidade de reconstrução da Europa e Japão após a segunda guerra mundial. Nesta época, o eteno começou a substituir o acetileno como o principal monômero utilizado para a síntese de derivados petroquímicos em larga escala (LAUZON, 2013).

Na década de 70, com a escassez de petróleo, alto preço do gás natural e dificuldades geopolíticas, a petroquímica viu suas margens operacionais diminuírem, em especial a petroquímica americana (HAKES, 2012). Isto implicou, nas décadas seguintes, à reestruturação deste setor, resultando em fusões que deram origem a grandes conglomerados empresariais, inclusive com forte integração entre refino e petroquímica, fator chave para sua competitividade (CASTELO BRANCO; GOMES; SZKLO, 2010).

Atualmente, os produtos fornecidos pela petroquímica estão presentes em quase tudo que fazemos e praticamente definem nosso estilo de vida. Dentre estes produtos, podemos citar os plásticos, detergentes, solventes, tintas, fertilizantes, pesticidas, cosméticos, fibras e borrachas sintéticas, materiais isolantes, fármacos, explosivos etc (GREEN; WITTCOFF, 2003; LAUZON, 2013).

Dentre os diversos processos petroquímicos, o mais empregado mundialmente é a pirólise da nafta ou etano, cujo conceito de processo foi resultado de uma evolução ocorrida principalmente na primeira metade do século XX nos Estados Unidos (FALQI, 2009).

A Standard Oil of Jersey, que posteriormente viria a constituir a Exxon Mobil, desenvolveu em 1941 a primeira planta de produção de eteno utilizando o processo de craqueamento térmico da nafta (fração do petróleo constituída por moléculas de hidrocarbonetos com número de carbonos variando entre 5 e 12) com vapor, em Baton Rouge (EUA) (SEIDL et al., 2012). O princípio deste processo era reduzir a pressão parcial dos compostos formados na pirólise ainda enquanto estão na forma de reativos radicais livres, através da inserção de vapor d'água. Esta reação não faz uso de catalisadores, ocorrendo em altas temperaturas, reduzidas pressões e com tempos de residência baixos, que atualmente são inferiores a 0,5 s (PERRONE; FILHO, 2013).

Este processo incorpora os conceitos que são utilizados até hoje na maioria das plantas de produção de eteno. Cerca de 80% dos produtos petroquímicos são derivados de intermediários obtidos pelas plantas de pirólise. Apesar disso, somente cerca de 5% do óleo extraído é destinado à petroquímica, enquanto os 95% restantes são utilizados como fonte de energia (KRISHNAN; SEN; RAMAMURTHI, 2015).

O propeno é o segundo produto petroquímico mais produzido mundialmente (somente atrás do eteno), sendo que cerca de 60 % desta produção é oriunda de plantas de pirólise (ANTUNES, A. M. de S., 2007), totalizando uma produção mundial em 2014 de 90 milhões de toneladas (PLOTKIN, 2015). Esta produção de propeno visa a atender à demanda por polipropileno, acrilonitrila, cumeno, ácido acrílico, isopropanol, óxido de propileno e outros compostos químicos oxigenados. Mais de 50% deste propileno é provido pelas plantas de *steam cracking*, enquanto o processo *Fluid Catalytic Cracking* (FCC) é responsável por produzir aproximadamente 30% de todo o propeno requerido (AKAH; AL-GHRAMI, 2015).

Os sistemas industriais empregados para a especificação do propeno grau polímero nas plantas de *steam cracking* possuem como principal função a separação do propeno dos demais compostos que comprometem sua especificação, isto é, do propano, butenos e butadienos (através de destilação), água (realizado através de adsorção em peneiras moleculares) e metil acetileno e propadieno (MAPD). Nos processos industriais, e em especial nos processos petroquímicos, é possível encontrar diversas aplicações de reatores catalíticos que tornam seus processos comercialmente viáveis (KRISHNAN; SEN; RAMAMURTHI, 2015). Uma das principais aplicações de reatores na indústria petroquímica é a hidrogenação seletiva de MAPD, necessária para obtenção do propeno grau polímero (MOHUNDRO, 2003). O MAPD se constitui em um contaminante do propeno grau polímero, intrinsecamente ligado ao processo de pirólise, normalmente eliminado dentro da própria planta através de hidrogenação seletiva destes compostos em reatores catalíticos (WU; LI, 2011).

Notadamente, a operação ótima do reator representa o maior desafio deste sistema, uma vez que o reator se constitui no cerne deste sistema. O reator de hidrogenação seletiva de MAPD tem uma função primordial que é a garantia da especificação do propeno grau polímero quanto ao teor de MAPD. Uma vez atendida esta premissa básica, ele deve garantir uma seletividade que permita a mínima conversão de propeno a propano. Outro parâmetro que mede o desempenho do reator é o tempo de campanha, isto é, o período compreendido entre o momento em que ele entra em operação e o aquele no qual ele é retirado de operação para ser regenerado, procedimento em que os oligômeros formados pelas reações laterais e depositados sobre os sítios catalíticos são queimados em condições controladas (QUADRO; GUARIEIRO, 2015).

Nos dias atuais, existe na indústria petroquímica tanto o processo de hidrogenação seletiva de MAPD em fase gasosa, quanto em fase líquida. A hidrogenação do MAPD em fase líquida, criado pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP, do francês *Institut Français du Pétrole*), é um processo atualmente predominante entre as plantas mais modernas, projetadas a partir dos anos 80 (PERRONE; FILHO, 2013; WANG; FROMENT, 2005; WANG, 2007).

A hidrogenação do MAPD em fase líquida ocorre em reatores denominados trickle bed, onde a mistura reacional bifásica (líquida e gasosa) escoava através do leito catalítico poroso. Em relação ao reator utilizado para a hidrogenação do MAPD em fase vapor, reatores trickle bed podem dispersar melhor o calor gerado, permitem a construção de reatores de menor volume, podem ser operados a menores temperaturas e o propeno em fase líquida ajuda a lavar os oligômeros formados no reator. Reatores trickle bed podem lidar com concentrações mais elevadas de MAPD, associado a um reciclo do produto do reator para diluir o MAPD na entrada (SAMIMI et al., 2015; WANG, 2007).

Os reatores industriais, em geral o cerne dos processos petroquímicos, possuem diversos dispositivos internos para promover melhor distribuição de escoamento, maior contato entre fases, mais eficiente remoção de calor, aumentar ou diminuir a turbulência etc (FROMENT; BISCHOFF, 1990). Estes dispositivos tradicionalmente têm sido projetados de forma intuitiva, baseado em tentativa e erro, elevando o tempo e o custo de desenvolvimento/projeto destes reatores. Isto ocorre frequentemente devido a dificuldades de representar as resistências ao transporte de energia, momento e massa nas condições operacionais (RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011).

A falta de um modelo que descreva de forma realista o comportamento do reator de hidrogenação seletiva de MAPD dificulta a operação otimizada deste sistema industrial, implicando em reprocessamento, com impactos em custo energético e redução da capacidade de produção, potencializados pela grande escala da indústria de pirólise (QUADRO; GUARIEIRO, 2014).

Dentre as alternativas para abordar este problema há atualmente a possibilidade do emprego de um conjunto de técnicas numéricas e ferramentas computacionais conhecidas como dinâmica dos fluidos computacional (CFD, do inglês *Computational Fluid Dynamics*).

A evolução da capacidade computacional e o desenvolvimento dos algoritmos da CFD permitiram grandes avanços no entendimento dos fenômenos que ocorrem no interior dos reatores (RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011). O conceito da CFD, apesar de conhecido desde o século XIX, somente em finais do século XX pôde ser aplicado e no começo do século XXI começa a ter sua aplicação massificada, favorecida

pela disponibilidade de recursos computacionais requeridos por esta técnica. Em especial, a indústria petroquímica tem se beneficiado deste avanço tecnológico (VIANNA Jr. et al., 2014). As aplicações da CFD na indústria petroquímica são diversas e permitem projetar equipamentos mais eficientes e baratos. Hoje o CFD é uma ferramenta indispensável em determinadas etapas dos projetos de reatores.

Desta forma, utilizando o conjunto de técnicas de simulação numérica computacional proporcionadas pela CFD, esta investigação analisou o comportamento de um determinado sistema industrial empregado na hidrogenação seletiva de MAPD, conduzida em um reator trickle bed, visando a sua otimização. Com isto, pretende-se preencher uma lacuna identificada na literatura com relação a estudos sobre os sistemas de hidrogenação de MAPD em fase líquida (WU et al., 2011), em especial investigações sobre sua cinética, cuja investigação exige a representação realista dos efeitos decorrentes da fluidodinâmica (PEREGO; PERATELLO, 1999).

Na literatura científica são raros os estudos de modelagem de reatores para hidrogenação de MAPD em fase líquida e de sua cinética, apesar de este processo ter ampla aplicação industrial. Provavelmente isto se deve ao fato de o emprego industrial do processo de hidrogenação seletiva de MAPD em reator trickle bed ser relativamente novo (cerca de 25 anos) (MOHUNDRO, 2003) e da sua complexidade. São muito mais frequentes na literatura aberta os estudos desta reação em fase gasosa e aqueles relativos à hidrogenação seletiva de acetileno, processo análogo, usado para a purificação do eteno produzido nestas plantas. Além disso, os poucos estudos identificados apresentam simplificações muito fortes dos fenômenos de transporte, comprometendo a representação do processo (WU et al., 2011).

Os principais parâmetros de controle do reator de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida são (i) a vazão de recirculação (parte da vazão reagida, que ao deixar o reator é novamente misturada à sua alimentação) e (ii) a vazão de alimentação de hidrogênio (WU et al., 2011). Para uma dada vazão de carga fresca (vazão com alta concentração de MAPD e ainda não diluída com parte da carga reagida do reator) e para uma determinada concentração de MAPD na entrada do reator, é possível definir a razão de recirculação como sendo o resultado da divisão da vazão de recirculação pela vazão de carga fresca, e da mesma forma, pode-se definir a razão hidrogênio/MAPD como sendo o resultado da divisão da concentração de hidrogênio pela concentração de MAPD na entrada do reator. Portanto, um modelo eficaz e útil para este reator deve ser capaz de identificar as condições nas quais o reator está na iminência de perder a especificação quanto ao teor máximo requerido de MAPD na saída e também deve estar apto para definir os valores recomendados para a razão de recirculação e razão hidrogênio/MAPD (SAMIMI et al., 2015).

A operação do reator trickle bed tipicamente oferece pouca margem de manobra operacional para contornar eventuais falhas do projeto. Isto exige que o projeto do reator contemple todos os cenários possíveis de operação. Por esta razão, é fundamental que o projeto e modelagem do sistema em estudo considere a correta quantificação dos efeitos de transporte de massa e energia, geralmente relevantes em reatores trickle bed e via de regra a parte da modelagem do reator sobre a qual se tem menor domínio (RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011).

Estes mesmos efeitos de transporte de massa e energia tornam desaconselhável o *scale up* de reatores trickle bed de bancada para a escala industrial, obrigando a modelar diretamente o reator industrial ou, pelo menos, fazer a validação do modelo em reatores de escala piloto, o que geralmente é dispendioso e demorado.

Outro aspecto importante que deve ser considerado é a redução da capacidade do catalisador de promover a reação de hidrogenação do MAPD (desativação catalítica). Ao longo do tempo, o catalisador perde a capacidade de promover as reações químicas, exigindo condições operacionais cada vez mais severas. Isto ocorre por diversos motivos, que vão desde as condições operacionais adversas até a eventual presença de compostos inibidores de atividade catalítica.

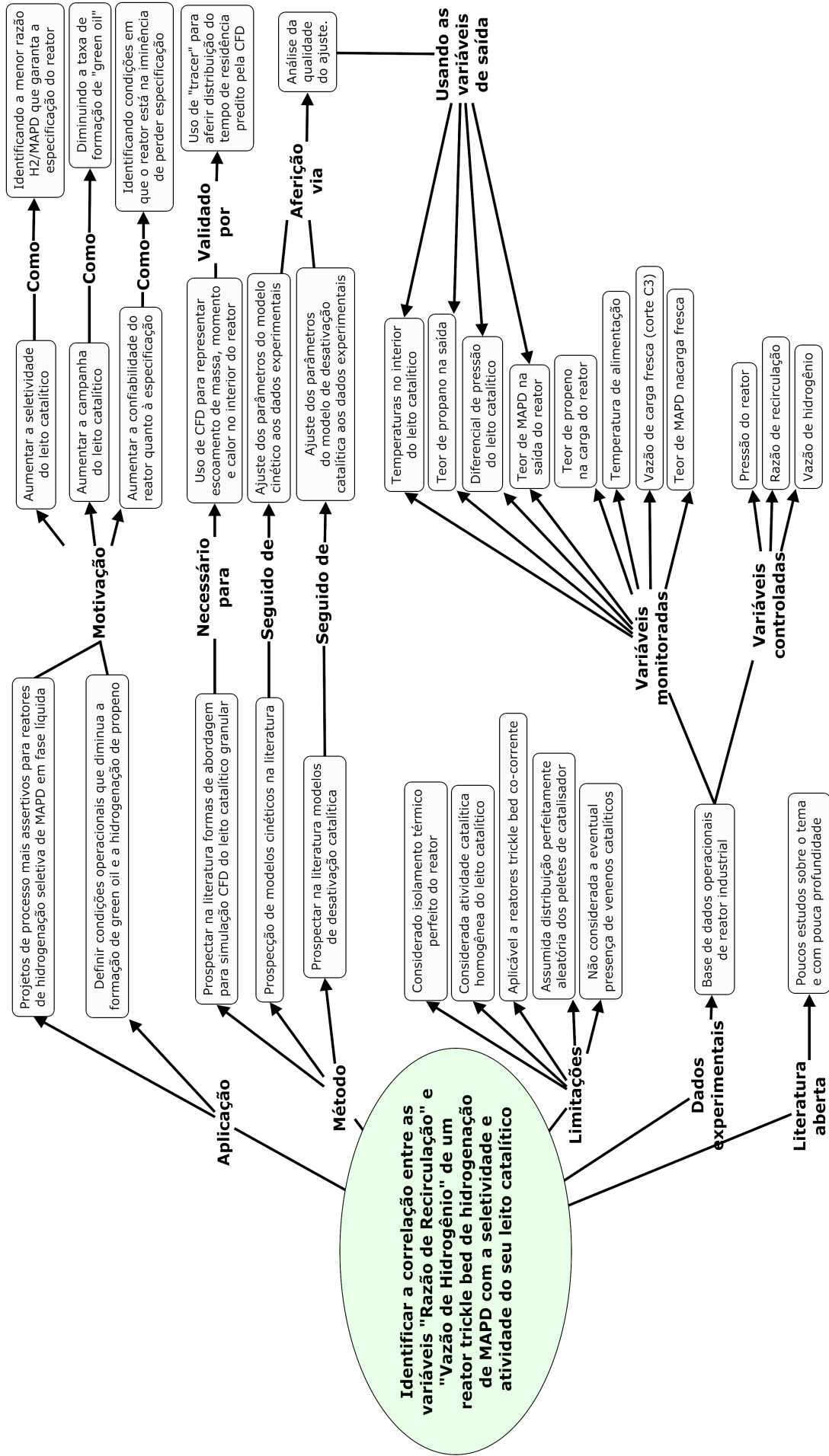
Uma vez tendo a disponibilidade de dados e resultados operacionais do reator industrial em diversas condições operacionais, é possível o desenvolvimento de modelos utilizando, por exemplo CFD, para a melhor compreensão do comportamento deste sistema. Um conjunto completo de dados referentes às variáveis monitoradas, manipuladas e controladas permitem abordar todas as variáveis requeridas para a modelagem e a posterior otimização do reator industrial.

O uso de dados operacionais de uma planta industrial significa a eliminação de um importante entrave na modelagem de reatores trickle bed, na medida em que o *scale up* a partir de dados laboratoriais podem resultar em desvios devido às limitações de transporte. Por esta razão, modelar um reator trickle bed a partir de dados laboratoriais não é uma boa ideia (PEREGO; PERATELLO, 1999).

Neste contexto, a Questão Focal a ser respondida pela presente investigação e os seus desdobramentos em diversos níveis de profundidade, nos moldes de um mapa conceitual, estão representados esquematicamente na Figura 1.1. Assim, a Questão Focal que se encontra no centro da investigação a ser conduzida é:

Identificar a correlação entre as variáveis “Razão de Circulação” e “Vazão de Hidrogênio” de um reator trickle bed de hidrogenação de MAPD com a seletividade e atividade do seu leito catalítico.

Figura 1.1: Mapa conceitual envolvendo a questão focal da investigação.



Esta Questão Focal se justifica pelo fato de as variáveis manipuladas pelo operador neste sistema serem a razão de recirculação e a vazão de hidrogênio, cujos valores ótimos podem variar em função de diversos outros fatores (vazão de carga, teor de MAPD na carga, pressão etc). Além disso, está implícito nesta Questão Focal que esta investigação terá como objeto de estudo um reator existente, uma vez que o projeto de um reator novo contempla outras variáveis além destas. Porém, como será explanado mais tarde, a resposta a esta Questão Focal pode ser útil também no projeto de reatores novos para hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida. Embora a pressão seja teoricamente manipulável, em determinados sistemas, como o objeto de estudo deste trabalho, ela é mantida inalterada por razões de segurança de processo.

O primeiro aspecto da Questão Focal está relacionado com sua aplicação, ou seja, a quem interessa a resposta. Este desdobramento resulta que o problema em referência interessa em particular a empresas de projeto de engenharia de processos e plantas de produção de petroquímicos básicos.

As principais empresas de engenharia para licenciamento de tecnologia para plantas de produção de eteno e propeno são a Linde Ag, Technip e Lummus. Entre outros aspectos, os projetos destas plantas devem ser otimizados quanto ao custo de construção e ter boa previsibilidade quanto aos parâmetros de desempenho operacional. Em função disso, é fundamental que haja um modelo representativo do reator e mais do que isso, um entendimento dos fenômenos que ocorrem no sistema de hidrogenação seletiva de MAPD de modo a dimensionar corretamente este sistema e projetar adequadamente os dispositivos internos deste reator.

Além disso, para plantas existentes, é igualmente importante identificar o conjunto de valores ótimos para as variáveis manipuláveis. Esta é uma decisão que, muitas vezes por falta de informação, é definida de forma incorreta, baseada somente na experiência das equipes operacionais, resultando eventualmente em ineficiências no processo.

Avançando nesta vertente, há que se perguntar: O que é um projeto assertivo ou quando podemos dizer que um sistema está otimizado? Como já dito, os principais índices que medem o desempenho deste reator são a seletividade, a duração da campanha do leito catalítico e a confiabilidade quanto à capacidade de atingir o teor de MAPD requerido na saída do reator.

A seletividade mede o avanço relativo das reações desejadas em relação às reações indesejadas. Idealmente o leito catalítico deveria ter 100% de seletividade. A princípio, a maximização da seletividade deve ser conseguida através da identificação das condições que permitam operar com a mínima razão hidrogênio/MAPD e que ainda garanta a especificação do reator.

A otimização do reator de hidrogenação seletiva de MAPD quanto à seletividade consiste na minimização do reprocessamento de propano ou perda de valor do propeno por redução de seu *grade* (grau de pureza que define sua aplicação e valor agregado). Na Tabela 1.1 está reproduzido um exercício de cálculo do ganho energético decorrente da operação otimizada do reator de hidrogenação seletiva de MAPD. O ganho de seletividade irá proporcionar a minimização da conversão de propeno em propano, o que é indesejável, já que leva ao reprocessamento de um produto quase acabado. No exemplo descrito nesta Tabela está sendo considerado um consumo energético específico típico para a pirólise do propano de 5000 kcal/kg de HVC, onde HVC (do inglês *High Value Chemicals*) se refere aos produtos químicos de alto valor e consiste em uma cesta composta por eteno, propeno, benzeno, butadieno e hidrogênio. Adicionalmente, faz parte das bases de cálculo deste exemplo, uma vazão de 35.000 kg/h de carga fresca para o reator, no qual o teor de MAPD é 5 % mol.

O aumento da hidrogenação de propeno, resultando em maior produção de propano, é indesejável, já que este propeno deixa de ser produto final para se tornar uma corrente a ser novamente processada pelos fornos de pirólise, resultando em aumento do consumo energético pela planta industrial. Naturalmente, a quantidade de propano reprocessado será tanto maior quanto menor for a seletividade do reator, já que a reação desejável é a conversão do MAPD em propeno. Desta forma, a Tabela 1.1 apresenta um estudo de sensibilidade deste custo energético adicional em função da fração de MAPD convertido em propano.

Como se observa nesta Tabela 1.1, para esta configuração de carga, os ganhos potenciais podem atingir 1,7 MMR\$/ano (milhões de reais por ano), a depender de quão afastado ele está da seletividade ideal. Além da minimização do consumo energético, a operação otimizada deste reator resulta em maximização de produção de produtos de alto valor agregado, uma vez que somente parte do propano reprocessado é convertido nestes produtos de alto valor agregado (eteno, propeno, benzeno, butadieno e hidrogênio). Este ganho não está contabilizado neste exemplo ilustrativo.

Tabela 1.1: Exemplo ilustrando o custo da perda de seletividade do reator de hidrogenação seletiva de MAPD

Parâmetros					Unidade
Fração do MAPD convertido em propano:	0,00	0,10	0,20	0,30	
Vazão de carga fresca:	35	35	35	35	t/h
Teor de MAPD na carga fresca:	5	5	5	5	%mol
Vazão de propano reprocessado:	0,00	0,18	0,35	0,53	t/h
Índice de eficiência energética:	5000	5000	5000	5000	kcal/kg HVC
Quantidade energia consumida adicionalmente:	0	4982	9965	14947	Gcal/ano
Custo adicional com perda de seletividade:	0,0	0,6	1,1	1,7	MMR\$/ano

Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Assim sendo, o resultado deste exercício ilustrativo, mas típico de uma moderna planta de pirólise de nafta, representa a ordem de grandeza do potencial de captura financeira decorrente da operação otimizada do reator de hidrogenação seletiva de MAPD que, dependendo da escala da planta, pode chegar a valores próximos de 2 milhões de reais anualmente. Adicionalmente, um modelo representativo deste reator pode ser útil para o projeto otimizado destes equipamentos, resultando em um mínimo investimento para sua construção. Com isto, aliado à grande e crescente importância do propeno no mercado mundial (AKAH; AL-GHRAMI, 2015; PLOTKIN, 2015), fica evidenciada a relevância do sistema estudado neste trabalho para a indústria petroquímica.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi a modelagem do reator trickle bed em escala industrial empregado na hidrogenação seletiva de MAPD, visando, por fim, estabelecer o conjunto de condições ótimas para a operação deste processo, instalado em uma planta de pirólise de nafta tipo *front-end demethanizer*, utilizando CFD.

1.1.2 Objetivos específicos

Visando a compreensão e modelagem dos diversos fenômenos que ocorrem no sistema de hidrogenação seletiva de MAPD em regime trickle, foi definida uma estratégia para se atingir o objetivo geral. Para tanto, tornou-se necessário o desenvolvimento dos objetivos específicos a seguir.

- Identificar as condições de contorno para o desenvolvimento do modelo matemático de otimização do processo;
- Selecionar as variáveis manipuláveis que sejam relevantes para a operação otimizada do sistema;
- Identificar um conjunto ótimo de parâmetros de configuração da simulação CFD do reator de hidrogenação de MAPD e propeno, bem como as correlações necessárias para descrever os fenômenos envolvidos, em particular os modelos de transferência de massa entre fases e parâmetros de escoamento no meio poroso (permeabilidade e porosidade);

- Definir os modelos descritivos da cinética das reações envolvidas e da desativação catalítica para a simulação numérica das reações de hidrogenação de MAPD e propeno em fase líquida e regredir os parâmetros destes modelos com o uso de dados do sistema industrial;
- Validar os modelos cinéticos e de desativação obtidos com o uso de dados de processo do reator industrial;
- Estabelecido o modelo empregado na hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida, propor uma estratégia para otimização deste reator trickle bed industrial, através da elaboração e análise de superfícies de respostas deste sistema às variáveis manipuláveis.

Revisão Bibliográfica

Desde os primeiros ensaios laboratoriais, realizados pelo professor Benjamin Silliman, de Yale, em 1855, até a partida da primeira planta de produção de eteno, em 1941, pela Standard Oil of Jersey, atual Exxon Mobil, utilizando o processo de pirólise da nafta com vapor, em Baton Rouge (EUA), a petroquímica se desenvolveu e tornou-se uma das principais indústrias mundiais (FALQI, 2009), com capacidade de produção de eteno superior a 140 MTY (milhões de toneladas por ano, do inglês *millions of tons per year*) (TRUE, 2012). A demanda global de polietileno deverá crescer 4,5% até 2018, ao passo que a oferta deverá ter aproximadamente a mesma taxa de crescimento neste período (PETRO&QUIMICA, 2014).

O primeiro produto petroquímico produzido em larga escala foi o álcool isopropílico, em uma refinaria americana, logo após a primeira guerra mundial (PERRONE; FILHO, 2013). Atualmente são diversos os compostos básicos oriundos da petroquímica (as estruturas moleculares dos principais compostos petroquímicos básicos estão representadas na Figura 2.1) e estão presentes em quase tudo que fazemos e definem nosso atual estilo de vida (LAUZON, 2013).

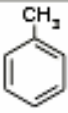
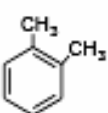
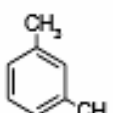
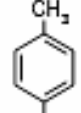
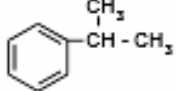
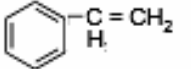

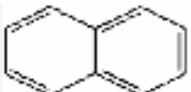
Esta indústria se constitui atualmente de grandes conglomerados empresariais, resultado de fusões e forte integração entre refino e petroquímica (CASTELO BRANCO; GOMES; SZKLO, 2010; SEIDL et al., 2012), e pelo uso de matérias-primas alternativas, em especial o gás de xisto (*shale gas*) (OLIVEIRA, 2014; WEGENKA, 2012), um gás natural encontrado em rochas sedimentares porosas, que tem alavancado esta indústria nos últimos anos (SIROLA, 2014).

Quanto à estrutura de processos, a maioria dos autores define a cadeia petroquímica como uma sequência de tratamento, separação, purificação e transformação do petróleo que pode ser categorizado como segue (SEIDL et al., 2012):

- Refino, onde ocorre o fracionamento do petróleo em seus principais componentes, incluindo o querosene de aviação, óleo diesel, asfalto e a nafta, fração do petróleo contendo compostos hidrocarbonetos saturados com número de átomos de carbono variando entre cinco e doze, além dos hidrocarbonetos gasosos, formados basicamente por compostos contendo dois, três e quatro átomos de carbono. A nafta e os hidrocarbonetos gasosos se constituem nas principais matérias-primas para as plantas de produção de eteno;

- Primeira geração petroquímica, onde determinadas frações do petróleo, principalmente nafta, etano e outras correntes leves, são processadas para a produção dos monômeros que se constituem nos blocos construtores da petroquímica. Dentre estes monômeros destacam-se o butadieno, isopreno, benzeno, xylenos e os mais importantes deles, o propeno e o eteno;
- Segunda geração petroquímica, cuja principal função é transformar os monômeros e outros produtos químicos básicos produzidos na primeira geração em especialidades químicas e resinas, das quais se destacam o polietileno, polipropileno, poliestireno, PVC e polibutadieno;
- Terceira geração petroquímica, onde os produtos da segunda geração são transformados nos bens finais de consumo, não sendo mais objetos de modificações química ou física.

Figura 2.1: Estrutura das principais moléculas orgânicas.

CH_4	Metano Biogás, Gás do lixo, GNV (gás natural veicular), Gás dos pântanos.	
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Propano	Principais constituintes do gás de cozinha, GLP (gás liquefeito de petróleo)
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	Butano	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,2,4-trimetilpentano (isooctano) Principal componente da gasolina	
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	Eteno (Etileno) Fabricação de Polímeros Plásticos e no amadurecimento de frutas.	
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$	Propeno (propileno) Fabricação de Polímeros	
$\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$	Propa-dieno	Subproduto da pirólise e contaminante do propeno grau polímero.
$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	Metil acetileno	
$\text{HC} \equiv \text{CH}$	Etino (acetileno) Utilizado em polímeros (PVC), maçaricos de solda e no amadurecimento de frutas.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$	Metilbuta-1,3-dieno (isopreno) Matéria-prima da borracha natural	
	Metilbenzeno (tolueno)	
		
	1,2-dimetilbenzeno o-xileno	1,3-dimetilbenzeno m-xileno
	1,4-dimetilbenzeno p-xileno	
	isopropilbenzeno (cumeno)	
	estireno	
	benzeno	
	naftaleno	

Fonte: Adaptado do website <https://regradetres.files.wordpress.com/2012/11>

Na primeira geração petroquímica destacam-se os processos de pirólise, isomerização e a reforma catalítica. Dentre os quais, o mais empregado mundialmente, e aquele sobre o qual se dará maior foco neste texto, é a pirólise, palavra formada pelo termos gregos *pyrós* (fogo) e *lýsis* (quebra) (FALQI, 2009; GREEN; WITTCOFF, 2003).

No Brasil, a primeira geração petroquímica é amplamente dominada pela Braskem. O número de empresas de cada um destes segmentos da indústria petroquímica aumenta à medida em que se avança na cadeia. Esta distribuição é ilustrada na Figura 2.2.

Figura 2.2: Setor Petroquímico no Brasil.



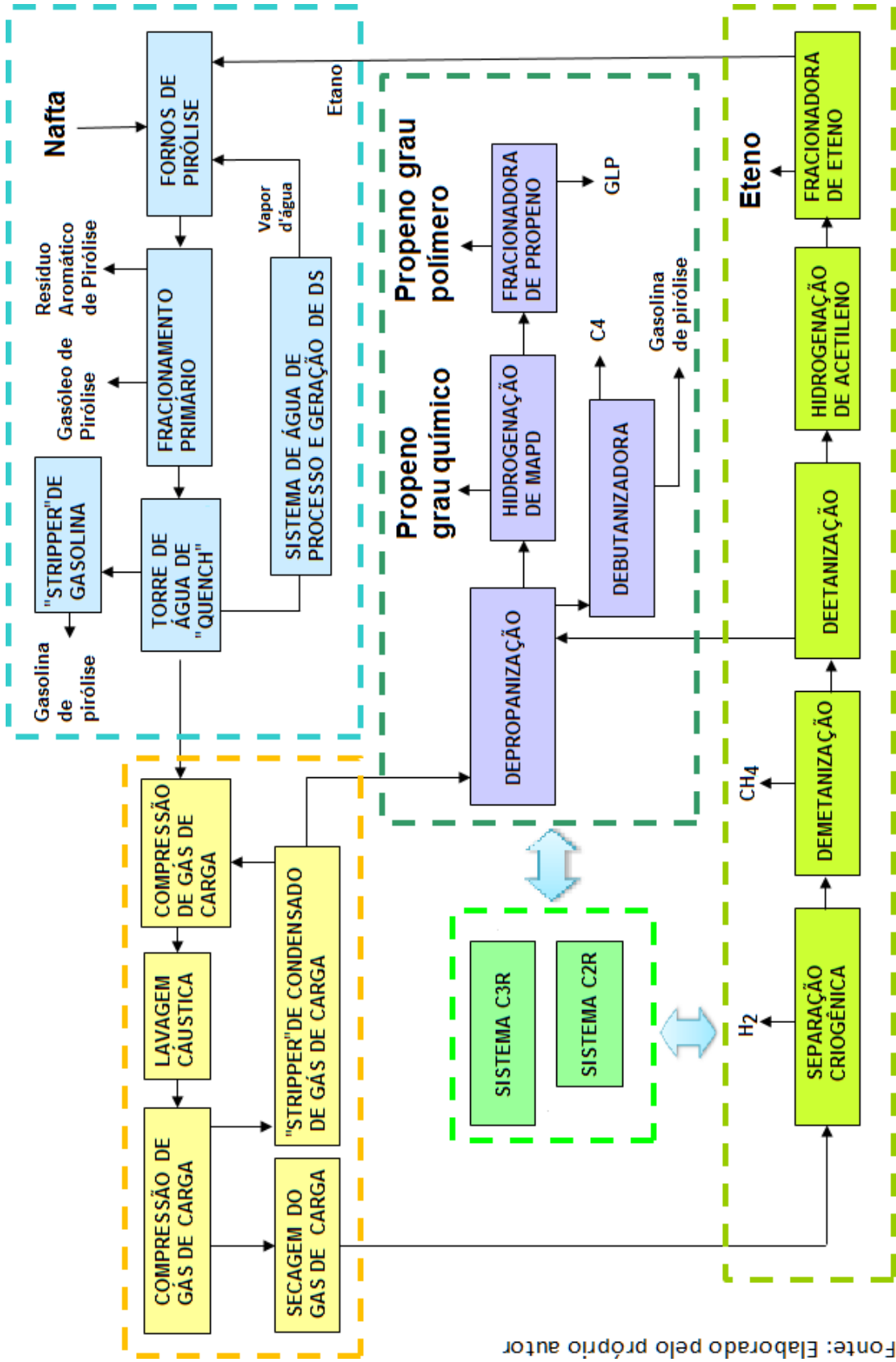
Fonte: Adaptado do Sindicato das Indústrias de Resinas Sintéticas do Estado de São Paulo, 2010

Para ilustrar o esquema de processo da planta de pirólise onde está inserido o reator trickle bed de hidrogenação de MAPD, cujos dados de processo foram utilizados nesta investigação, a Figura 2.3 apresenta um diagrama com a sua configuração básica, que pode ser seccionada em (i) fornos, (ii) fracionamento primário, (iii) compressão de gás de carga e (iv) área fria (FALQI, 2009). Normalmente a maior parte da energia consumida pela planta de pirólise, cerca de 70 %, é demandada pelos fornos de pirólise.

Nos fornos de pirólise todos os produtos são formados para serem posteriormente separados e purificados. A reação de pirólise é endotérmica, o mecanismo de reação é por radicais livres e demanda altas temperaturas (entre 810 e 860°C). A temperatura de pirólise, conhecida como COT (do inglês *Coil Outlet Temperature*), define o perfil de produção da unidade industrial. A reação de pirólise acontece no interior de serpentinas localizadas na caixa de radiação de fornos de pirólise e ocorre em fase gasosa na presença de vapor d'água. A função do vapor d'água é diminuir a pressão de vapor dos compostos olefínicos e diolefínicos que, nas temperaturas praticadas, tendem a formar coque e outros compostos oligoméricos que se acumulam nas paredes internas das serpentinas, comprometendo o desempenho do forno, limitando a sua campanha, intervalo compreendido entre as execuções dos procedimentos de decoqueamento destes fornos, quando o coque é retirado através de sua oxidação em condições controladas.

Uma medida do efeito da COT está apresentada na Figura 2.4, onde está representado o resultado da simulação, usando o software comercial Spyro, da variação do rendimento da pirólise da nafta em eteno com relação à COT, considerando um dado modelo de serpentina, composição química da nafta e COP.

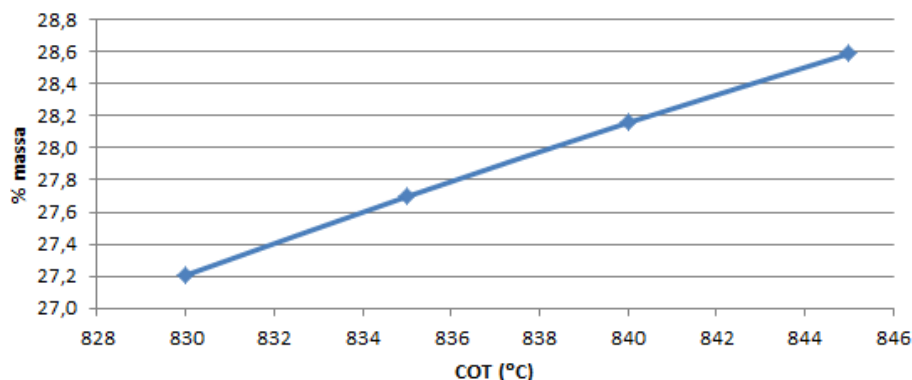
Figura 2.3: Esquema simplificado do processo de pirólise onde se insere o processo de hidrogenação de MAPD avaliado nesta investigação.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Embora resulte num aumento da conversão da nafta em eteno, deve ser considerado que o aumento da COT implica em maior consumo energético (STANCATO; SULLIVAN, 2009) e também maior taxa de formação de coque no interior da serpentina do forno de pirólise, reduzindo sua campanha e obrigando a retirá-lo precocemente de operação para execução do procedimento de decoqueamento.

Figura 2.4: Influência da COT sobre o rendimento do forno de pirólise de nafta em eteno, mantidas todas as demais variáveis de operação inalteradas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Um fator importante no projeto dos fornos de pirólise é o tempo de residência dos hidrocarbonetos no interior da serpentina, que nas plantas mais modernas é inferior a 0,5 s. Tempos de residência maiores resultam na degradação dos compostos de alto valor agregado (HVC, do inglês *High Value Chemicals*) já formados. Este fenômeno é denominado *overcracking* e além de causar a degradação de produtos nobres, resulta também no aumento da taxa de formação e deposição de coque na serpentina.

Na área de fracionamento primário parte da energia utilizada nos fornos de pirólise é recuperada através da geração de vapor e aquecimento de outras correntes internas da planta, inclusive a vazão de carga dos fornos de pirólise.

Na área de compressão, a fração conhecida como gás de carga (hidrogênio e os hidrocarbonetos com até cinco átomos de carbono) tem sua pressão aumentada de valores inferiores a 1 kgf/cm^2 (200 kPa) para pressões superiores a 32 sfkgf/cm^2 (3240 kPa), cujo valor depende da tecnologia da planta.

Em última instância, a compressão supre a energia potencial necessária ao fluido para que ele possa ser processado na área de fracionamento criogênico. Além disso, a área de compressão retira o dióxido de carbono presente no gás de carga através de lavagem do gás com uma solução cáustica e ainda retira umidade do gás de carga por adsorção até que o teor de água no gás esteja abaixo de 1 ppmV.

Na área fria, o gás de carga é fracionado em seus principais compostos (eteno, propeno, hidrogênio e fração com quatro átomos de carbono) e cada uma destas frações é especificada quanto aos parâmetros requeridos. O consumo de energia nesta área se dá principalmente pelos compressores de fluido refrigerante. O conceito é semelhante ao de um refrigerador doméstico, onde um gás é comprimido e condensado com o uso de *air cooler* ou trocadores de calor com água de resfriamento, porém no sistema industrial os fluidos refrigerante são, em geral, propeno e eteno. Este fluido refrigerante condensado, ao se vaporizar e expandir posteriormente, proporciona o frio necessário para a separação criogênica de metano e hidrogênio, além de permitir a condensação dos vapores de topo da torre desetanizadora e torre fracionadora de eteno-etano.

Em contraposição a fatores sobre os quais as empresas têm pouca influência (cotação do dólar, preço internacional de matérias-primas, logística etc), há diversos fatores característicos de cada planta que determinam sua competitividade. Em função da escala de produção (cada uma das modernas plantas de pirólise pode produzir entre 0,5 e 1,0 milhões de toneladas de eteno anualmente) (TEIXEIRA; GUERRA; CAVALCANTI, 2009), a garantia da competitividade deste negócio está em pequenas melhorias na sua eficiência energética (BUEHLER; GENTY, 2007; REN; PATEL; BLOK, 2012) e rendimentos em produtos de alto valor agregado (QUADRO; GUARIEIRO, 2014), focos constantes da engenharia de processos destas plantas (SARAIVA, 2010). O consumo energético é ainda importante porque guarda proporcionalidade com a emissão de compostos que aumentam o efeito estufa, preocupação crescente atualmente (ASENDRYCH et al., 2013).

Assim sendo, a forma como é projetado e operado o sistema de hidrogenação seletiva de MAPD pode afetar a competitividade da planta industrial, na medida em que a sua otimização proporciona uma melhor eficiência energética e rendimento da matéria-prima em produtos nobres.

2.1 Reatores Catalíticos para os Processos Petroquímicos

Reatores são utilizados extensivamente na indústria petroquímica (KRISHNAN; SEN; RAMAMURTHI, 2015) e isto se deve à sua facilidade operacional e importância nos processos dos quais participam, sendo objeto de inúmeros estudos. É nos reatores que os compostos desejáveis são formados ou purificados. Eles devem ser especialmente projetados para que a transformação química (reação) ocorra de forma controlada, para que se atinja o objetivo final que, em geral, é a obtenção de um produto desejado, preferencialmente aos demais (FROMENT; BISCHOFF, 1990).

Na maioria destes reatores, o catalisador é um elemento chave para o seu desempenho, garantindo a seletividade, atividade e tempo de campanha requeridos pelo processo. Os

catalisadores são materiais que não se agregam ao produto, nem são consumidos na reação, não alterando as condições de equilíbrio químico reacional, mas participando de determinadas etapas da reação, reduzindo a energia de ativação necessária para que ocorra esta reação, aumentando assim a sua velocidade (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

Os principais parâmetros de desempenho de um catalisador são a atividade e a seletividade. A atividade de um catalisador está relacionada com a concentração de sítios catalíticos ativos para a reação de interesse e se traduz na maior taxa para esta reação, considerando uma dada temperatura, pressão e conjunto de concentrações de reagentes e produtos. A seletividade pode ser definida como a medida do avanço das reações desejáveis em relação às reações indesejáveis. Dificuldades com a seletividade da reação de hidrogenação de MAPD em unidades industriais levam a reprocessamento de propano, implicando em aumento do custo energético, redução da produção de produtos nobres e eventual perda de especificação, resultando em queima da produção na tocha ou redução do valor agregado desta fração da produção da unidade (WANG, 2007).

A campanha do leito catalítico é definida como sendo o tempo decorrido entre o instante em que sua operação é iniciada e o momento em que ele é retirado de operação para realização do procedimento de regeneração, no qual parte de sua atividade é recuperada. Em geral, busca-se uma campanha tão longa quanto possível, uma vez que a regeneração é um procedimento trabalhoso, com custo associado e agressivo para o catalisador, comprometendo sua vida útil. Após determinado número de regenerações, é necessário adquirir um novo leito catalítico para substituir o leito exausto, já que não é mais possível recuperar sua atividade catalítica satisfatoriamente. Por outro lado, não é interessante estender a campanha de um reator de hidrogenação seletiva de MAPD à custa de alta perda de seletividade.

O principal fator que determina a taxa de perda de atividade do leito catalítico estudado é a formação de *green oil*, resultado da reação de oligomerização do MAPD, isto é, reação de diversas moléculas de MAPD entre si. Este óleo se acumula sobre os sítios catalíticos tornando estes sítios inacessíveis para a reação (MOHUNDRO, 2003).

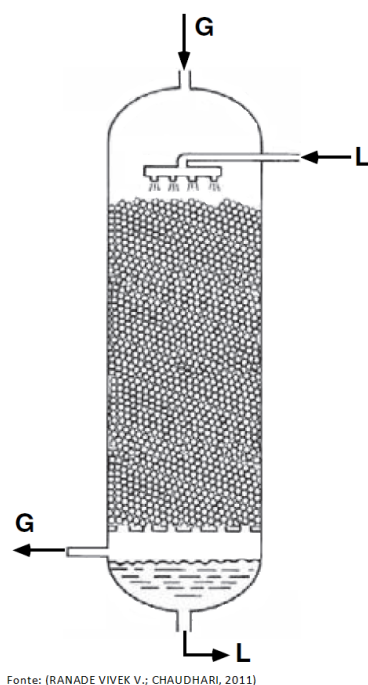
Desde meados do século XX, a catálise teve notável desenvolvimento, tanto do ponto de vista dos conhecimentos fundamentais quanto de suas aplicações. Atualmente, entre 80 e 90% dos produtos que usamos no nosso cotidiano esteve em contato com um catalisador em algum momento durante seu processo de fabricação.

Nos processos industriais, e em particular nos processos petroquímicos, é possível encontrar diversas aplicações de reatores catalíticos, sem os quais estes processos não seriam comercialmente viáveis. Os projetos dos reatores são os mais diversos, podendo, algumas vezes, reatores que fazem o mesmo serviço apresentarem configurações muito distintas.

Desta forma, é possível encontrar nos complexos petroquímicos reatores catalíticos e não catalíticos, em fase gasosa ou fase líquida, reatores trickle bed, reatores de fluxo radial e axial, reatores adiabáticos e isotérmicos, reatores de leito fluidizado, dentre outros tipos (FROMENT; BISCHOFF, 1990).

Dentre os diversos tipos de reatores, destacam-se os reatores trickle bed, que compõem uma família de reatores nos quais as fases reagentes gasosa e líquida fluem através de um leito de partículas de catalisador sólido, como representado esquematicamente na Figura 2.5.

Figura 2.5: Representação simplificada de um reator trickle bed, onde G e L representam as fases gasosa e líquida respectivamente.



A palavra “trickle” descreve as características operacionais nas quais o líquido flui intermitentemente sobre o catalisador sólido na forma de filmes ou gotículas, formando uma fase descontínua (daí a razão do uso da palavra inglesa trickle, que se refere ao escoamento da fase líquida em gotas), enquanto a fase gasosa forma uma fase contínua. A história dos reatores trickle bed remontam ao século XVIII, com aplicações principalmente no tratamento de águas residuais. Nas últimas décadas, estes reatores se tornaram bastante populares em diversas indústrias químicas e de petróleo (RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011).

O mais convencional é que o leito catalítico presente nos reatores trickle bed sejam compostos por partículas de catalisador (podendo ser de várias formas, embora tipicamente sejam esféricas) dispostas no interior do reator, constituindo um meio poroso. Porém, há estudos sobre o desempenho de leitos catalíticos estruturados, no qual um monólito com

uma rede regular de canais é impregnado com o composto ativo da catálise. [Ahmadigoltapeh, Mehranbod e Halimejani \(2015\)](#) fizeram um estudo comparativo entre estes dois tipos de leito num reator trickle bed de hidrogenação de propeno, concluindo que o leito estruturado apresenta melhor desempenho.

A seguir serão apresentadas as principais aplicações de reatores catalíticos nos complexos industriais petroquímicos de primeira geração ([ANCHEYTA, 2011](#)).

Nos complexos de produção de compostos aromáticos (hidrocarbonetos com presença de anel benzênico em sua fórmula molecular), normalmente associados a uma planta de craqueamento térmico a vapor, podemos destacar as seguintes unidades reacionais ([PERRY; GREEN; MALONEY, 1997](#)):

- *Reforma catalítica.* Reatores catalíticos em série utilizados para a produção de compostos aromáticos ou gasolinas automotivas de alto desempenho a partir cortes naftênicos da nafta. Esta é uma reação endotérmica de desidrogenação de anéis naftênicos e desidroisomerização produzindo compostos aromáticos. Como sub-produto esta reação fornece gás combustível rico em hidrogênio;
- *Síntese de éter metil terc-butílico (MTBE) e éter etil terc-butílico (ETBE).* Os reatores catalíticos para esta síntese em geral utilizam uma resina doadora do próton, necessária para catalisar a reação do isobuteno com o metanol, formando o MTBE, ou com o etanol, produzindo o ETBE. Ambos são melhoradores de octanagem da gasolina automotiva;
- *Hidrogenação de gasolina de pirólise.* A fração de hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico a vapor com número de carbonos entre 5 e 10 é denominada gasolina de pirólise. Antes de ser enviada para as plantas de extração de aromáticos, ela é hidrogenada de modo a garantir um baixo teor de olefinas e diolefinas, correspondente a um índice de bromo menor que 1000, e dessulfurizada. Isto exige o processamento em dois reatores com condições de operação distintas. Tipicamente o primeiro reator é de leito fixo, operando em regime trickle, e o segundo é um reator de leito fixo, operando em fase gasosa, de modo a completar a hidrogenação das mono-olefinas e converter os compostos de enxofre (em geral, tiofenos e mercaptanas) em H_2S , que são posteriormente retirados por processo de *stripping*;
- *Isomerização de Xilenos.* Esta unidade destina-se a transformar a corrente de Xilenos Mistos esgotada de Orto e Para-Xileno, em Orto e Para-Xilenos novamente através de reações de isomerização conduzidas em reatores catalíticos de leito fixo (reator no qual o catalisador se constitui numa fase sólida imóvel, por onde flui a mistura reacional). Com isto se consegue aumentar o rendimento em Para-xilenos, produto de alto valor comercial.

O processo de craqueamento térmico a vapor também utiliza reatores catalíticos principalmente para purificação de seus produtos. Porém, o principal equipamento do processo de craqueamento a vapor, o forno de pirólise, é um reator não catalítico, onde milhares de reações radicalares endotérmicas ocorrem em baixas pressões e altas temperaturas, convertendo compostos saturados da nafta em olefinas e diolefinas, posteriormente separados e purificados (GREEN; WITTCOFF, 2003; MOTA; BRAGA; CHAVES, 2005). Os principais exemplos de reatores catalíticos empregados no processo de craqueamento a vapor estão listados a seguir:

- *Purificação do hidrogênio.* É difícil separar o hidrogênio do monóxido de carbono (CO) produzidos nos fornos de pirólise por criogenia ou destilação. A redução do teor de CO no hidrogênio para valores menores que 1 ppmV é necessária, já que parte deste hidrogênio é usado nos reatores de hidrogenação catalítica, onde o CO é um contaminante que inibe a atividade do catalisador. Esta purificação se dá em algumas plantas através do processo de adsorção (PSA, do inglês *Pressure Swing Adsorption*) e em outras, via reatores de metanação (FALQI, 2009), que promove a eliminação do CO através de sua reação com H₂, produzindo metano e água;
- *Hidrogenação seletiva de acetileno.* O acetileno é um composto que, se não fosse eliminado, estaria presente no eteno produzido em concentrações próximas de 1,0%. Este composto inviabiliza a produção de polietileno na segunda geração petroquímica (onde monômeros, tais como propeno, eteno e butadieno são transformados em resinas) (KALID, 1999). Assim, sua concentração no eteno deve ser reduzida para valores inferiores a 3 ppmV. Esta purificação do eteno se dá em reatores catalíticos de leito fixo em fase gasosa. A depender do processo de separação, o reator é alimentado somente com etano e eteno e é adicionado hidrogênio com teor de CO controlado (processo *front-end demethanizer*) (KHOLD et al., 2016) ou recebe uma mistura gasosa com grande variedade de componentes, onde o hidrogênio utilizado será aquele contido no gás de carga (processo *front-end dethanizer* ou *front-end depropanizer*) (FALQI, 2009);
- *Hidrogenação seletiva de metil acetileno e propadieno (MAPD).* O MAPD, analogamente ao acetileno, são compostos que, se não fossem eliminados, tornaria o propeno grau polímero fora da especificação requerida pelas plantas de polimerização, que usam catalisadores de metalocenos muito restritivos quanto a dienos e alcinos. No caso particular do propeno, se não fosse eliminado, o teor de MAPD no propeno produzido estaria acima de 6,0% (WU; LI, 2011). Uma vez que este composto inviabiliza a produção de polipropileno na segunda geração petroquímica, sua concentração no eteno deve ser reduzida para valores tipicamente inferiores a 50 ppmV. Dependendo do processo, esta purificação do propeno se dá em reatores catalíticos de leito fixo em fase gasosa ou em reatores trickle bed (opção utilizada pelas plantas mais modernas), onde a hidrogenação do MAPD se dá de forma seletiva.

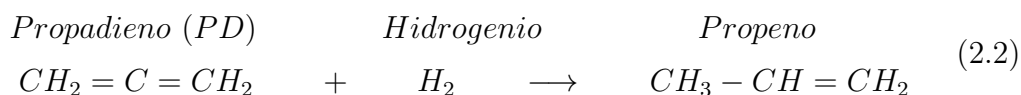
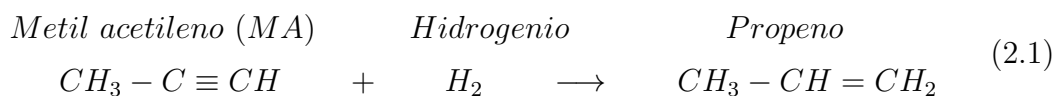
2.2 Purificação do Propeno Grau Polímero

O propeno é o segundo produto petroquímico mais produzido mundialmente, sendo que cerca de 60 % desta produção provém das plantas de pirólise. As principais aplicações de propeno no mundo são na fabricação de polipropileno, acrilonitrila, oxi-álcoois, cumeno, isopropanol e ácido acrílico. Nos últimos anos, o propeno tem ganhado importância em relação ao eteno, principalmente pelo fato de a pirólise do etano (matéria prima abundante atualmente) apresentar baixo rendimento em propeno, comparativamente à pirólise da nafta ([ANTUNES, A. M. de S., 2007](#)).

A maioria das unidades de pirólise projetadas antes do final dos anos 80 possuem reatores de hidrogenação de MAPD com alimentação em fase vapor. Este reator em fase vapor guarda muita semelhança com o reator de hidrogenação seletiva de acetileno. Os catalisadores para ambos os reatores são semelhantes, uma vez que o metal cataliticamente ativo em ambos os catalisadores é o paládio. Porém o paládio presente no catalisador para o reator de hidrogenação de MAPD normalmente não é associado a outros metais, ao contrário dos catalisadores utilizados para a hidrogenação seletiva de acetileno, nos quais geralmente é também utilizada a prata para atuação sinérgica juntamente com o paládio.

Normalmente as instalações incluem um reator reserva e possuem facilidades para regeneração *in situ*, ou seja, regeneração do catalisador sem que ele seja retirado para ser regenerado em uma empresa externa especializada. Um sistema de dois leitos pode ser capaz de hidrogenar completamente correntes com concentração de MAPD de até 5%, sem qualquer reciclo. A estratégia de operação, aspectos de segurança das instalações e procedimentos de controle são parecidos para os reatores de hidrogenação seletiva de MAPD e acetileno ([MOHUNDRO, 2003](#)).

As Equações 2.1 e 2.2 representam as reações desejadas no reator de hidrogenação seletiva de MAPD.



Uma unidade de hidrogenação seletiva de MAPD em fase vapor é mais fácil de se operar do que uma unidade de hidrogenação de acetileno. A razão para isto é que a “janela operacional” (conjunto de condições operacionais nas quais se consegue atingir a especificação requerida do efluente do reator) é maior para o reator de hidrogenação de MAPD. Ou seja, é mais fácil hidrogenar seletivamente MAPD na presença de propileno do que hidrogenar seletivamente acetileno na presença de etileno. Isto, associado ao fato do eteno ser um produto petroquímico mais demandado e de maior valor comercial do que propeno, justifica o fato de haver muito mais estudos na literatura sobre o reator de hidrogenação seletiva de acetileno comparativamente às investigações sobre aspectos ligados aos reatores de hidrogenação seletiva de MAPD em fase vapor.

Não se utiliza reatores trickle bed para hidrogenação de acetileno, já que a pressão necessária para condensar a mistura de eteno e etano seria muito alta. Contudo, a hidrogenação seletiva de MAPD é realizada em fase líquida, sendo este o processo mais utilizado atualmente. Reatores trickle bed podem dispersar melhor o calor gerado, permitem a construção de reatores de menor volume, podem ser operados em temperaturas menores e o propeno em fase líquida ajuda a lavar os oligômeros formados no reator. Reatores trickle bed podem lidar com concentrações mais elevadas de MAPD, associado a um reciclo do produto do reator para diluir o MAPD na entrada ([ATTOU; BOYER; FERSCHNEIDER, 1999](#); [SAMIMI et al., 2015](#)). A seguir, seguem alguns comentários sobre esta tecnologia ([MOHUNDRO, 2003](#)).

- Reatores que operam em regime trickle e os equipamentos a ele associados são menores e gastam menos energia, resultando em menores custo de implantação e custo variável, em relação aos reatores e equipamentos associados necessários para o processo de hidrogenação de MAPD em fase vapor;
- O processo de hidrogenação seletiva de MAPD em reatores trickle bed mais empregado pelas plantas de craqueamento a vapor nas últimas décadas foi desenvolvido pelo IFP;
- A empresa de tecnologia americana CBI Lummus oferece um processo de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida designado *Fining LB*. Este processo foi desenvolvido em conjunto pela CBI Lummus e o Instituto de Pesquisas de Pequim para a Indústria Química (BRICI), sendo este um processo de hidrogenação de único estágio;
- Há diversas plantas de produção de eteno que ainda operam a fase líquida utilizando o processo isotérmico Lurgi-Bayer. Este processo emprega apenas um reator tubular isotérmico;
- Há ainda um processo conceitual para a hidrogenação seletiva de MAPD que emprega destilação catalítica, ainda não usado industrialmente;

- Os catalisadores usados na hidrogenação de MAPD em fase líquida possuem uma concentração de paládio cerca de 10 vezes maior comparado com o catalisador de hidrogenação de MAPD em fase de vapor ou com o catalisador de hidrogenação seletiva de acetileno;
- A Axens (antiga Procatalyse) oferece dois catalisadores para a hidrogenação seletiva de MAPD, o LD-265 (somente paládio) e o LD-273 (paládio mais um promotor). Outras empresas que oferecem este catalisador incluem Clariant (antiga Sud-Chemie), Katalena e BASF.

2.3 Características dos Processos de Hidrogenação de MAPD

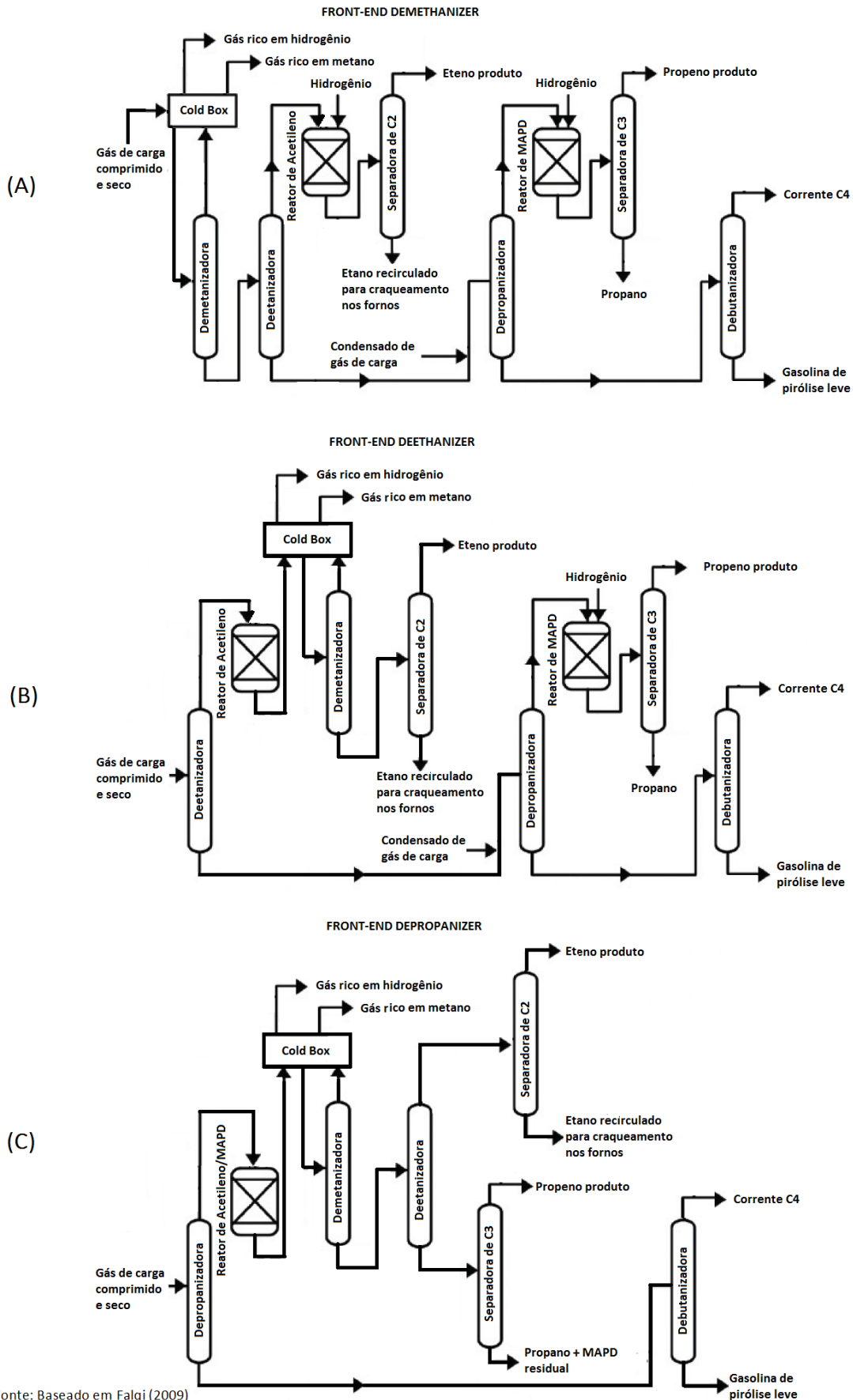
Teoricamente, pode-se afirmar que o MAPD pode ser removido via destilação, ao invés de hidrogenação seletiva, uma vez que o MAPD tem maior ponto de ebulição comparativamente ao propeno e ao propano. De fato este foi o processo usado pelas primeiras plantas de pirólise, porém isto implicava em ter que retirar o MAPD com, no máximo, 40% de pureza, devido ao risco de decomposição explosiva. Esta necessária diluição do MAPD com propeno implicava em perdas para o processo. Além disso, devido à grande tendência de oligomerização do MAPD, a campanha dos refeeders desta torre de destilação era muito pequena (LIU et al., 2012).

Como já dito, há atualmente tanto o processo de hidrogenação seletiva de MAPD em fase gasosa, quanto em fase líquida, sendo que o processo em fase líquida é predominante entre as plantas mais modernas, cujas partidas ocorreram a partir do início dos anos 90 (PERRONE; FILHO, 2013; WANG, 2007; WANG; FROMENT, 2005).

O processo de hidrogenação seletiva de MAPD é influenciado pelo tipo de fracionamento da planta de pirólise: *front-end demethanizer*, *front-end deethanizer* e *front-end depropanizer* (FALQI, 2009). Na Figura 2.6 estão representados esquematicamente estes processos de separação. Cada processo de separação apresenta vantagens e desvantagens, considerando aspectos ligados à eficiência energética, operabilidade e dimensionamento dos equipamentos.

O tipo de fracionamento representado na Figura 2.6A, conhecido como *front-end demethanizer*, foi muito usado nas plantas projetadas nas décadas de 70 e 80 e se caracteriza pela separação sequencial do componente mais leve (hidrogênio e metano) para os mais pesados (gasolina de pirólise) presentes no gás de carga. Desta forma, a primeira torre de separação é a torre demetanizadora. Neste processo, os reatores de hidrogenação seletiva de MAPD e acetileno estão localizados respectivamente no topo das torres despropanizadora e desetanizadora.

Figura 2.6: Diagramas simplificados dos principais processos de separação das plantas de pirólise: (A) *front-end demethanizer*, (B) *front-end deethanizer* e (C) *front-end depropanizer*.



O esquema de fracionamento representado na Figura 2.6B, chamado *front-end deethanizer*, caracteriza-se pela separação inicial dos compostos contendo dois átomos de carbono, metano e hidrogênio, que são juntos alimentados ao reator de hidrogenação seletiva de acetileno, usando para a hidrogenação o próprio hidrogênio contido nesta corrente. Neste processo, o sistema de hidrogenação seletiva de MAPD é similar ao processo *front-end demethanizer*. Este processo apresenta a vantagem de minimizar a vazão pela *cold box*, sistema criogênico de troca térmica, que passa então a ter dimensões reduzidas em relação ao processo *front-end demethanizer* para um mesmo gradiente de pressão. Isto é importante, já que este sistema representa uma parcela significativa do investimento de uma planta nova e também é responsável por parte significativa do consumo de energia na forma de fluidos refrigerantes. Com isto, é possível uma redução importante do custo de construção da planta e do seu consumo energético. Além disso, a maior razão hidrogênio/acetileno e menor concentração de acetileno no reator de hidrogenação seletiva de acetileno resulta em menor taxa de formação de *green oil* neste reator, já que as reações de oligomerização têm avanço tanto maior quanto maior for a concentração de compostos olefínicos e menor for a concentração de hidrogênio (FALQI, 2009).

O processo mais utilizado nas plantas de pirólise com fracionamento tipo *front-end demethanizer* e *front-end deethanizer* para hidrogenar MAPD tem como reator um leito fixo catalítico adiabático, por onde flui o hidrogênio e a corrente de hidrocarboneto líquido (SAMIMI et al., 2015). É ainda possível encontrar neste tipo de planta esta reação em fase líquida sendo conduzida em reatores isotérmicos multitubulares, embora sejam mais raros. O processo de hidrogenação em fase gasosa, mais antigo, ainda está presente em muitas plantas industriais e se constitui em um leito fixo catalítico adiabático, por onde flui a mistura reacional completamente em fase gasosa.

O fracionamento ilustrado na Figura 2.6C, chamado *front-end depropanizer* se caracteriza pela separação inicial dos compostos contendo três e dois átomos de carbono, além do metano e hidrogênio, que são juntos alimentados a um reator onde são hidrogenados o acetileno e o MAPD usando o próprio hidrogênio contido na corrente. Uma particularidade deste processo é o fato de poder prescindir do reator de hidrogenação de MAPD. Parte do MAPD é hidrogenado no reator de hidrogenação seletiva de acetileno e o MAPD restante é incorporado ao propano, fundo da fracionadora de propeno. Em função da menor quantidade de MAPD, não há risco de formação de mistura explosiva. Com isto, evita-se a necessidade da construção deste reator (FALQI, 2009; PERRONE; FILHO, 2013).

Comparativamente ao processo *front-end depropanizer*, nos processos *front-end demethanizer* e *front-end deethanizer* os reatores de hidrogenação de MAPD operam com carga mais puras (menor número de componentes) e controle mais preciso das condições de carga do reator. O processo mais utilizado atualmente nestas plantas de pirólise para

hidrogenar MAPD consiste em um reator de leito fixo catalítico adiabático, por onde flui o hidrogênio e a corrente de hidrocarboneto líquido (SAMIMI et al., 2015). É ainda possível encontrar esta reação em fase líquida sendo conduzida em reatores isotérmicos multitubulares, embora seja raro. O processo de hidrogenação em fase gasosa, considerado mais antigo, ainda existe em muitas plantas industriais e se constitui em um leito fixo catalítico adiabático, por onde flui a mistura reacional gasosa.

A hidrogenação seletiva do MAPD em fase gasosa se dá em geral com adição de monóxido de carbono à mistura reacional (em torno de 1 ppmV), objetivando moderar a reação, melhorando sua seletividade (WANG; FROMENT, 2005). As moléculas de MAPD em fase vapor têm muita energia e este fator, associado a temperaturas relativamente altas, resulta em altas taxas de oligomerização de MAPD (WU; LI, 2011), comparativamente ao processo em fase líquida.

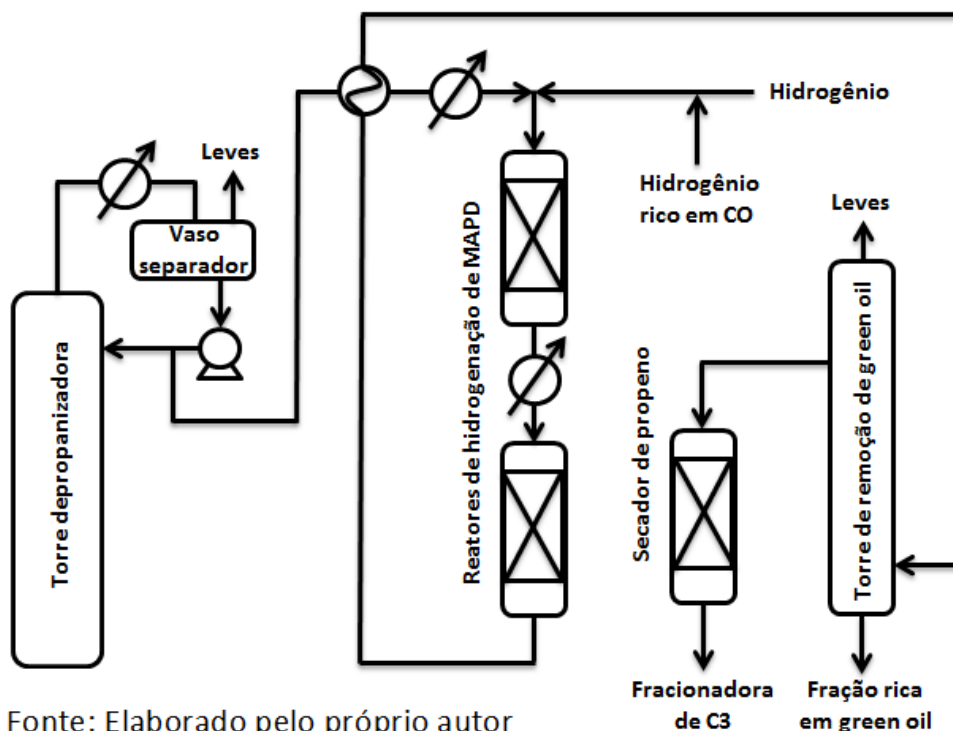
Em geral, o volume de leito catalítico para os reatores de hidrogenação seletiva de MAPD em fase gasosa são maiores do que aqueles utilizados no processo em fase líquida, devido à sua maior velocidade espacial (parâmetro inversamente proporcional ao tempo de contato das moléculas reagentes com o catalisador). Além disso, devido a alta velocidade da mistura reacional gasosa pelo leito, não necessita de recirculação de carga reagida para diluição do MAPD na carga do reator, uma vez que o baixo tempo de contato das moléculas reagentes com o catalisador minimiza as reações de oligomerização, responsáveis pela geração de *green oil*. Assim, a temperatura de alimentação varia ao longo de uma campanha (tipicamente entre 50 e 80 °C) e a razão molar hidrogênio/MAPD na alimentação também é aumentada ao longo da campanha (de valores normalmente em torno de 1,5 no início da campanha para cerca de 2,0 no fim de campanha) (WU et al., 2011).

A necessidade de aumento de temperatura e razão molar hidrogênio/MAPD ocorre devido à perda de atividade do leito ao longo da campanha. Podem ser projetados 1, 2 ou mais reatores em série, com interresfriadores, em função do teor de MAPD na carga. Por ser a reação de hidrogenação do MAPD exotérmica, altas concentrações resultam em grandes aumentos de temperaturas, tendo como consequência perda de seletividade e aumento da taxa de formação de *green oil*. Assim, o projeto do reator é função de diversos fatores, dentre eles o diferencial de pressão desejado, o aumento de temperatura recomendado, resistência mecânica do catalisador e o tempo de residência necessário para que ocorra o avanço requerido para reação (MOHUNDRO, 2003).

Como ilustrado na Figura 2.6A, o ponto do processo *front-end demethanizer* onde fica situado o reator de hidrogenação de MAPD é o topo da torre despropanizadora. O arranjo típico para este tipo de reator em fase vapor está representado na Figura 2.7.

Em geral, este processo inclui um sistema dedicado para a remoção de *green oil* formado no reator e um leito adsorvedor de umidade da fração propeno/propano (em geral uma peneira molecular tipo 3A). Na torre fracionadora de propeno/propano é separado o propeno do propano. A especificação de MAPD a ser atingida na saída do reator tem se tornado mais restritiva ao longo dos anos em função da crescente sensibilidade dos catalisadores de polimerização utilizado nas plantas de polipropileno e hoje está em 50 ppmV na maioria das plantas (PERRONE; FILHO, 2013).

Figura 2.7: Arranjo de processo típico da hidrogenação de MAPD em fase vapor.

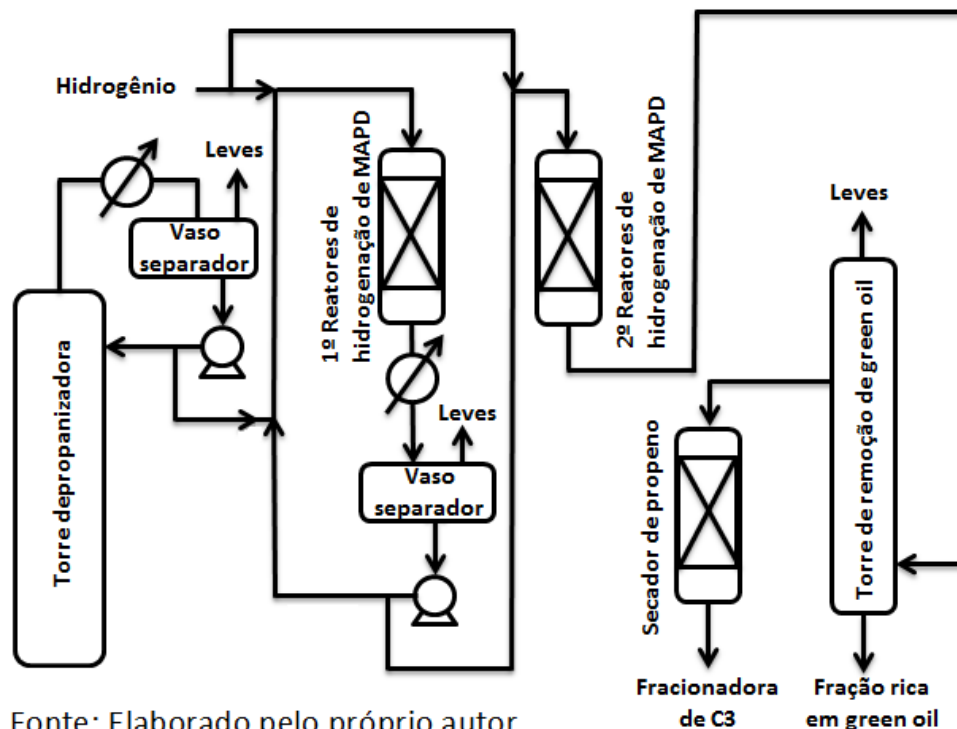


A hidrogenação do MAPD em fase líquida (Figura 2.8), licenciado pelo IFP, é um processo atualmente dominante. Normalmente, esse é um processo de hidrogenação em duas etapas. Reatores de leito fixo adiabáticos são empregados. A fração de hidrocarbonetos contendo 3 átomos de carbono (propeno, propano e MAPD), em fase líquida, é retirada pelo topo da torre despropanizadora. Esta corrente é diluída com reciclo já reagido (com baixo teor de MAPD) (MOHUNDRO, 2003). A esta mistura é adicionado hidrogênio.

O calor de reação provoca um aumento da temperatura resultando em vaporização parcial da mistura de compostos hidrocarbonetos com 3 átomos de carbono. A reação é controlada pela quantidade de hidrogênio alimentado ao reator para limitar o teor de MAPD no efluente do primeiro reator para cerca de 3000 ppmV (WANG, 2007). O efluente deste reator é então enviado para o vaso separador, onde a pressão é mantida através de uma segunda alimentação de hidrogênio, evitando perdas de hidrocarbonetos via alívio para a tocha ou reciclo para a sucção do compressor de gás de carga. A fase líquida separada

neste vaso é parcialmente retornada para a carga do primeiro reator e parte é enviada para o segundo reator. Uma terceira alimentação de hidrogênio é fornecido antes da entrada do segundo reator. O teor máximo de MAPD requerido no efluente do segundo reator varia em função da tecnologia das plantas de produção de polipropileno, mas tipicamente é menor que 50 ppmV (WU; SHAO; ZHOU, 2015).

Figura 2.8: Arranjo de processo típico da hidrogenação de MAPD em fase líquida.



A operação em fase líquida é mais econômica, porque o tamanho dos reatores e equipamentos associados é menor do que aqueles necessários para a operação em fase gasosa, assim, esta operação resulta em economia no investimento de capital e energia em relação à hidrogenação do MAPD em fase vapor (WANG, 2007). A preocupação principal de segurança com este reator é evitar situações que levem os reatores a uma reação exotérmica descontrolada, conhecida como *runaway*. O sistema em fase líquida é mais seguro do que o sistema em fase vapor devido à capacidade do líquido de dissipar calor através de sua vaporização. No entanto, a operação de fase líquida introduz outra preocupação com relação à adequada distribuição do líquido através do leito catalítico.

Há ainda estudos teóricos relacionados com destilação catalítica para a hidrogenação do MAPD (LIU et al., 2012), embora não aplicados industrialmente. Neste processo, o catalisador está presente no interior da torre fracionadora de propeno ou torre depropanizadora, onde ocorre a reação. A disposição do leito catalítico dentro da torre se dá de diversas formas, a depender do projeto (QIAN et al., 2016). As simulações demonstram que este processo apresenta ganhos de seletividade, uma vez que a mistura reacional é mais rica em

MAPD comparativamente ao processo convencional. Além disso, este processo apresenta eficiente remoção de calor de reação, que também é utilizado para minimizar o consumo energético do reator.

Por outro lado, apesar de o processo de destilação catalítica promover uma lavagem contínua dos catalisador para remoção do *green oil* formado, este processo não tem sido usado industrialmente porque há dúvidas se ele permitiria uma campanha para o catalisador compatível com a campanha da planta de olefinas, que tipicamente varia entre 5 e 6 anos. Neste processo, ao contrário do processo convencional, não é possível regenerar ou trocar o catalisador sem interromper a operação da planta. Também a destilação reativa tem sido investigada com auxílio de CFD (DING; XIANG; LIU, 2016).

2.3.1 O reator *trickle bed*

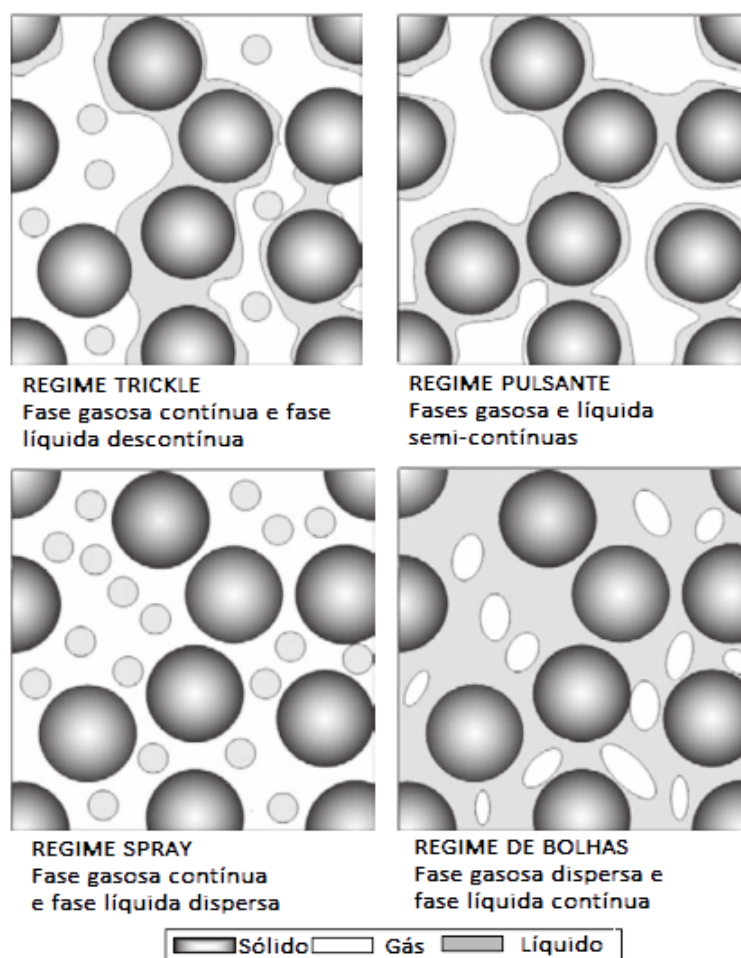
O reator *trickle bed* (TBR) consiste de um leito fixo através do qual a fase líquida escoar de cima para baixo, apenas molhando as partículas que formam este leito, cobrindo-as como uma película, de forma a não preencher os espaços vazios entre estas partículas, por onde escoará a fase gasosa. Neste tipo de reator ocorre a reação de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida (RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011). A importância destes tipos de reator tem crescido nos últimos anos em função de sua aplicação no processo de hidrodessulfurização de nafta, querosene, gasóleo e frações pesadas do petróleo.

Na Figura 2.9 estão esquematicamente representados os diversos regimes de escoamento que podem ocorrer quando uma mistura bifásica escoar através de um leito fixo catalítico.

As principais variáveis que influenciam este regime de escoamento são as velocidades do líquido e do gás. O regime *trickle* ilustrado na Figura 2.9 (ideal para reação catalítica heterogênea) evidencia a sua principal característica, que é a formação de uma fase gasosa contínua e outra fase líquida descontínua molhando as partículas de catalisador, formando um filme gotejante (daí o reator *trickle bed* ser conhecido como leito gotejante, tradução literal da expressão inglesa). Se a velocidade da fase gasosa aumentar além de determinado valor, a fase líquida não mais formará um filme estável em torno das partículas de catalisador, mas será arrastada pela fase gasosa na forma de gotículas, formando um *spray*, que dá nome a este novo regime. Porém, se a velocidade da fase gasosa for reduzida suficientemente teremos as fases líquida e gasosa competindo para formar uma fase contínua, caracterizando um regime pulsante instável, onde as fases líquida e gasosa se alternam como fase contínua. Por fim, quando a quantidade da fase líquida é suficientemente maior do que a fase gasosa, teremos uma fase líquida contínua, através da qual a fase gasosa, na forma de bolhas isoladas, permeia, constituindo um regime de bolhas.

O regime trickle ocorre para um dado número de Reynolds da fase gasosa e da fase líquida (FROMENT; BISCHOFF, 1990). O número de Reynolds (Re) é um número adimensional utilizado em mecânica dos fluidos para caracterizar um dado regime de escoamento e cujo significado físico é a razão entre as forças de inércia e as forças viscosas. O mapa de regimes de escoamento em função do número de Reynolds de cada fase está representado na Figura 2.10, sendo que este mapa foi desenvolvido a partir de dados obtidos com escoamento de ar e água. Através desta figura, é possível prever o regime de escoamento combinando os valores de número de Reynolds da fase líquida (Re_L , representando a ordenada) e da fase gasosa (Re_G , representando a abscissa). Como se observa neste mapa, Re_L e Re_G inferiores a 100 deve resultar no escoamento em regime trickle.

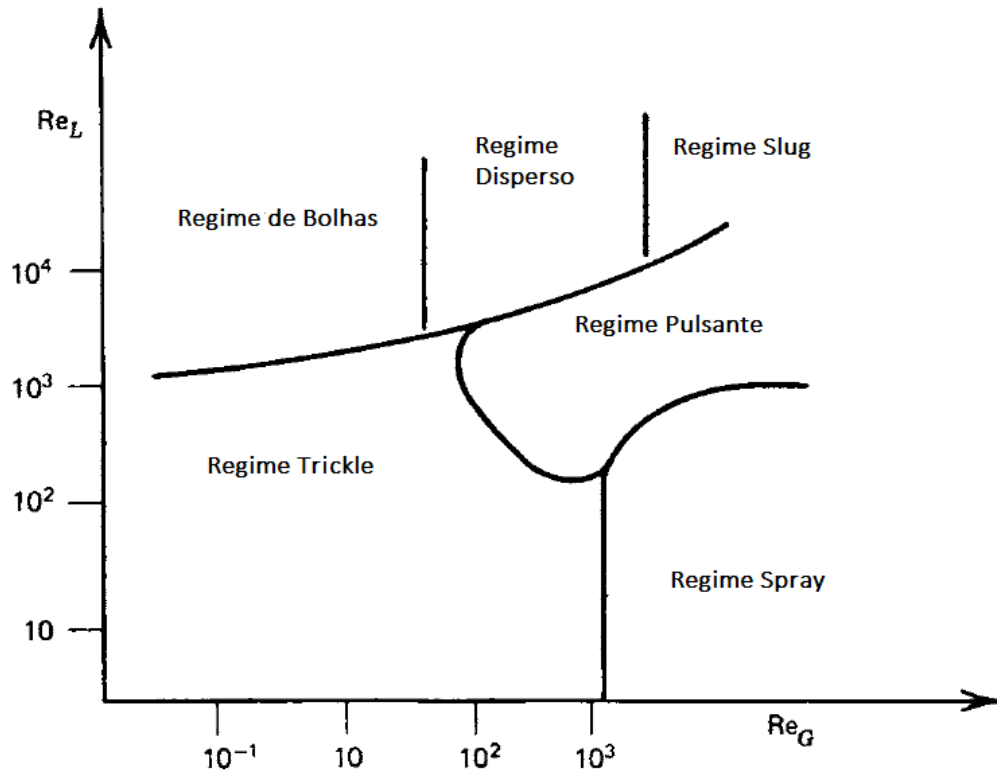
Figura 2.9: Representação simplificada dos diferentes regimes de escoamento bifásico através de um leito fixo catalítico.



Fonte: (RANADE VIVEK V.; CHAUDHARI, 2011)

Uma característica importante dos reatores trickle bed é o papel relevante desempenhado pelos fenômenos de transporte de massa, calor e quantidade de movimento (SCHWIDDER; SCHNITZLEIN, 2012). Em especial, os reatores trickle bed são susceptíveis a apresentar limitações de transporte de massa e calor, uma vez que a fluidodinâmica e a cinética da reação estão intimamente ligadas (PEREGO; PERATELLO, 1999).

Figura 2.10: Mapa de regimes de escoamento em função do número de Reynolds de cada fase, obtido a partir de escoamento de ar e água.



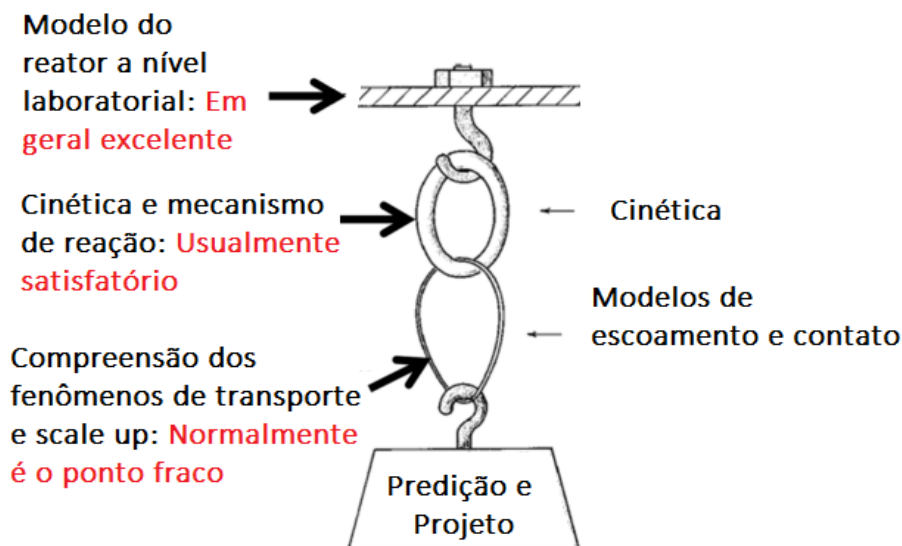
Fonte: Adaptado de Froment e Bischoff (1990).

O projeto de um reator é constituído de várias etapas, sobre as quais normalmente se tem diferentes graus de domínio. O modelo conceitual do reator (CSTR, pistonado etc) é, em geral, a parte do projeto sobre a qual se tem menos incertezas. Com relação ao modelo cinético, embora haja algumas especificidades, é baseado em teorias amplamente aceitas e uma abordagem fenomenológica é normalmente assertiva, sendo, portanto uma etapa do projeto que apresenta algumas incertezas, mas que podem ser contornadas com experimentos laboratoriais. Já com relação aos aspectos relacionados ao transporte de massa, calor e quantidade de movimento, em especial nos reatores trickle bed, onde estes efeitos são mais pronunciados, é geralmente o elo fraco na determinação do modelo do reator, dificultando o uso direto de dados laboratoriais em função das restrições de *scale up* (dificuldade comum em sistemas nos quais as limitações de transporte são importantes). A comparação entre os graus típicos de domínio de cada etapa do projeto de um reator está representada na Figura 2.11.

A garantia de que não há limitações de transporte de massa ou calor que impliquem em influência significativa na macro cinética da reação é fundamental para a representatividade dos resultados de uma investigação cinética (FROMENT; BISCHOFF, 1990; PEREGO; PERATELLO, 1999).

Assim, com auxílio de CFD, os efeitos da fluidodinâmica que eventualmente resultem em uma má distribuição de vazão mássica e calor no interior do reator podem ser computados, permitindo expurgar estes efeitos no processo de regressão dos parâmetros dos modelos cinéticos a partir dos dados experimentais (SOLOMENKO et al., 2015).

Figura 2.11: Os diferentes graus de dificuldades no projeto do reator.



Fonte: (RANADE VIVEK V.; CHAUDHARI, 2011)

Entretanto, deve ser assegurado que as limitações de transporte nos poros do catalisador e também no filme líquido que molha a partícula de catalisador não são suficientes para restringir a taxa global de reação, de modo que a cinética de reação seja a etapa determinante do processo de hidrogenação do MAPD. Uma maneira de se fazer esta verificação é observar a evolução do avanço da reação ao longo do tempo de campanha do leito catalítico.

Uma boa prática em estudos cinéticos em laboratório é desativar parcialmente o catalisador para que a cinética intrínseca da reação seja a etapa limitante da conversão global. Por isso, esta investigação utilizou dados operacionais do reator de hidrogenação seletiva de MAPD num estágio em que tanto o teor de MA quanto de PD estão acima de 100 ppmV na saída do reator e estão em elevação, demonstrando assim que o processo de desativação do catalisador (e portanto a cinética intrínseca) está limitando a conversão global do MAPD, já que a atividade do catalisador tem influência sobre a cinética intrínseca e não sobre os mecanismos de transporte (FROMENT; BISCHOFF, 1990). O valor de 100 ppmV foi arbitrado, uma vez que está acima do valor estatisticamente nulo (superior ao erro da análise, que é de 10 ppmV).

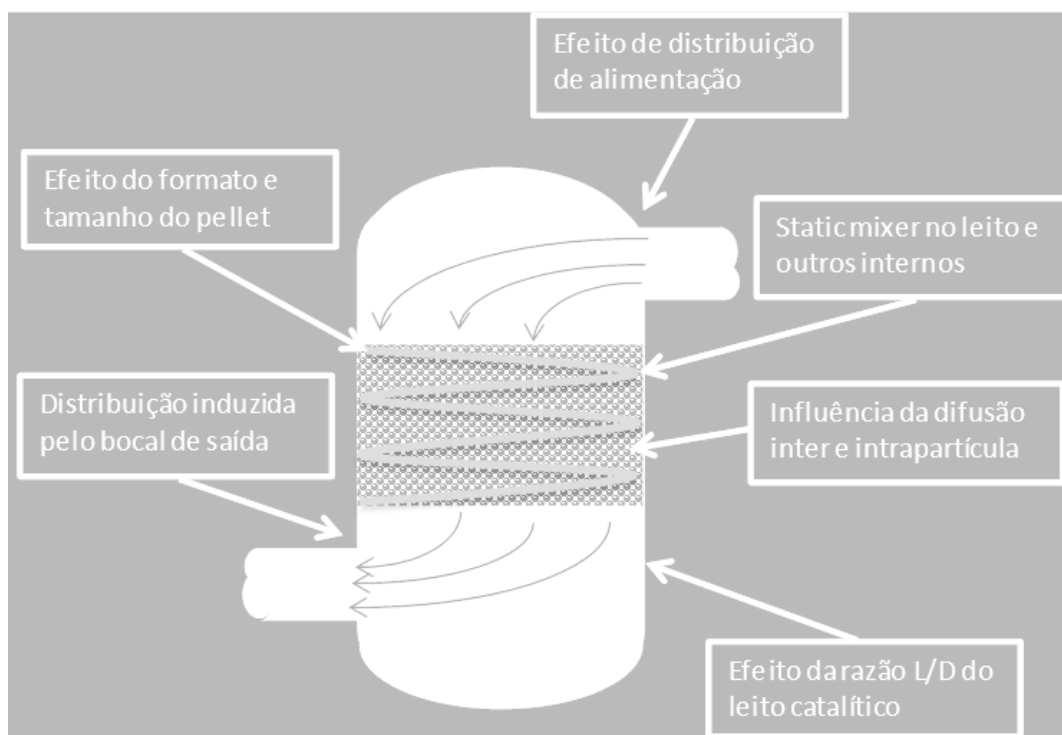
Esta análise é baseada no método de Madon-Boudart (aplicável em reatores de laboratório), que consiste na realização de diversos ensaios em um mesmo sistema e nas mes-

mas condições de processo (temperatura, pressão e composição), exceto pela densidade de sítios catalíticos ativos na superfície do catalisador (determinado através de técnicas de quimissorção), que deve ser diferente para cada ensaio. Em laboratório, consegue-se esta variação da quantidade de sítios ativos através da desativação de parte destes sítios pelo uso de determinados agentes químicos (por exemplo, CS_2) (SINGH; VANNICE, 2001).

Fazendo um paralelo com o reator industrial (no qual obviamente não é possível fazer uma desativação catalítica intencional), justifica-se a utilização de dados do processo provenientes de uma etapa da campanha do leito catalítico na qual a atividade do leito catalítico já está reduzida, ao ponto de permitir valores significativos de MA e PD (100 ppmV) na saída do reator.

As dificuldades para a representação das limitações de transporte no interior do reator têm levado a simplificações que comprometem a representatividade do modelo, como o uso de parâmetros globais que visam a abordagem pseudo-homogênea (DIXON; NIJEMEISLAND, 2001). Isto é agravado pela especificidade dos reatores, que atualmente são providos de diversos dispositivos para prover melhor distribuição do escoamento e maior contato entre as fases reagentes e o catalisador (JAMRITTIWONG et al., 2012). Algumas características do reator que interferem no transporte de massa, calor e quantidade de movimento estão esquematicamente representadas na Figura 2.12.

Figura 2.12: Algumas características do reator que interferem nos efeitos de transporte.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Outro aspecto de transporte de massa, característico dos reatores trickle bed, que deve ser verificado é a restrição da taxa global de reação devido a limitação da absorção de hidrogênio da fase gasosa pela fase líquida (SINGH; VANNICE, 2001). Uma forma de verificar se este fenômeno está se sobressaindo sobre a cinética intrínseca é analisar a relação da taxa global de reação com a pressão parcial de hidrogênio na fase gasosa. Se for observado que a conversão global é invariante com a pressão parcial de hidrogênio na fase gasosa, há evidência de que a transferência de hidrogênio para a fase líquida está limitando a taxa de reação.

Normalmente o reator trickle bed utilizado para a hidrogenação do MAPD é do tipo co-corrente, quando o escoamento das fases líquida e gasosa se dão no mesmo sentido. CARDENAS (2012) traz uma discussão interessante sobre as diferenças de performance dos reatores trickle bed co-corrente comparativamente aos contra-corrente. Segundo este autor, os principais problemas associados à operação em contra-corrente residem na menor eficiência de contato líquido-gás e na dificuldade de prevenção de pontos quentes no leito catalítico, uma vez que leitos gotejantes convencionais favorecem o regime de inundação em condições operacionais industriais típicas. Como estratégias para minimizar tais problemas, é sugerido o uso de catalisadores com maior porosidade, leitos catalíticos estruturados e em conformação monolítica. Outra opção seria distribuir o líquido e o gás em sistemas separados, a custo de redução de eficiência na transferência de massa gás-líquido. O reator objeto de estudo deste trabalho é do tipo co-corrente.

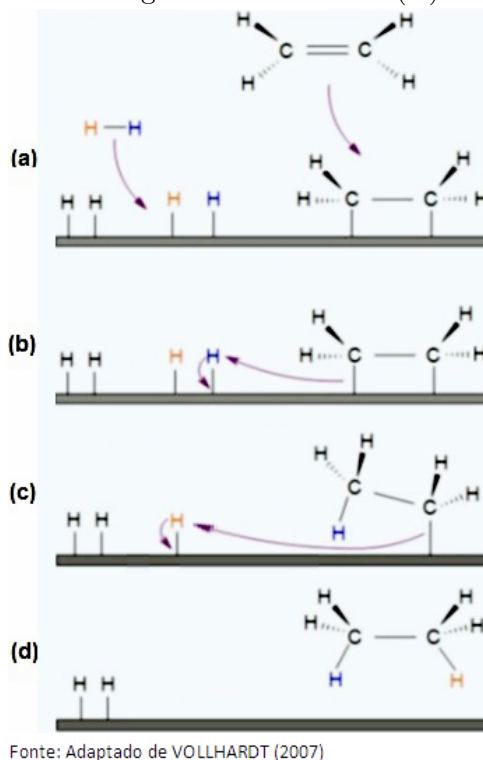
2.4 Cinética das Reações do Processo de Hidrogenação Seletiva de MAPD

Ao longo das últimas duas décadas, diversos pesquisadores têm desenvolvido trabalhos com o objetivo de analisar o mecanismo cinético de hidrogenação seletiva de MAPD. A maioria dos trabalhos disponíveis na literatura aberta tem sido realizada para a reação em fase vapor e utiliza reator de escala laboratorial, convergindo para um modelo de reação do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (WANG; FROMENT, 2005; WU et al., 2011). A retrospectiva dos trabalhos publicados sobre a hidrogenação seletiva do MAPD em fase vapor interessa a esta investigação, uma vez que estes estudos têm servido de base para o desenvolvimento da compreensão desta reação em fase líquida.

A Figura 2.13 ilustra esquematicamente este modelo de reação através da representação gráfica das etapas do mecanismo de hidrogenação do eteno (conceitualmente igual ao do propeno), segundo LHHW. O modelo de LHHW é aplicável para reações catalisadas heterogeneamente nas quais as moléculas reagentes são adsorvidas em sítios catalíticos e levadas a um estado excitado, quando a ligação σ da molécula de hidrogênio e as ligações

π entre os átomos de carbono são quebradas (etapa a). Os átomos de hidrogênio se ligam aos átomos de carbono (etapas b e c) e a molécula resultante é desorvida (etapa e) (VOLLHARDT; SCHORE, 2007).

Figura 2.13: Representação gráfica das etapas do mecanismo de hidrogenação do eteno segundo LHHW. (A) Adsorção dos reagentes nos sítios ativos do catalisador, (B) e (C) são as etapas de rearranjo das ligações químicas dos reagentes adsorvidos e (D) é a desorção dos produtos.



Fajardo et al. (1996) investigaram a cinética desta reação em fase de gasosa, em um reator tipo *plug flow*, utilizando um catalisador a base de paládio. A influência da composição e temperatura da alimentação e a razão hidrogênio/MAPD foi estudada e modelos para descrever a cinética da hidrogenação MAPD foram propostos. Concluiu-se que a razão hidrogênio/carga e a temperatura de alimentação são fatores determinantes para a otimização do reator. Além disso, é sugerido que um modelo cinético baseado no mecanismo de LHHW pode descrever adequadamente o comportamento desta taxa de reação de hidrogenação de MAPD. Para descrever a taxa de reação de hidrogenação do propeno, eles ajustaram uma equação de potência simples, baseado na equação de Arrhenius.

Investigações dos mecanismos de reação para hidrogenação de propeno em fase gasosa foram desenvolvidas por Brandao et al. (2004) e Wang e Froment (2005). Estes estudos concluíram que a hidrogenação do propeno sobre paládio pode ser descrito por um mecanismo LHHW. Este mecanismo também envolve a adsorção competitiva dos reagentes com dissociação de hidrogênio na superfície do catalisador. Além das reações de hidrogenação em sites de metal, a formação de *green oil* em sites de ácido e a desativação do catalisador também foram consideradas no mecanismo cinético proposto.

Poucos têm sido os estudos para o sistema de hidrogenação de MAPD em fase líquida (WU; LI, 2011). Os poucos estudos presentes na literatura utilizam um reator industrial para o desenvolvimento da investigação, e o principal motivo para isso é a dificuldade de *scale up* de reatores operando em regime trickle (GUNJAL; RANADE, 2007; RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011).

A cinética de reações de hidrogenação de MAPD em fase líquida foi pesquisada inicialmente por Uygur, Atalay e Savasci (1998). As equações de taxa de hidrogenação de MAPD resultantes deste trabalho, Equações 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9 e 2.10, descrevem um mecanismo de reação derivado do modelo LHHW. Verificou-se que a conversão de MAPD para propileno diminui conforme aumenta a temperatura e a WHSV (velocidade espacial mássica horária, do inglês *Weight Hourly Space Velocity*). Porém, os resultados obtidos foram baseados em ensaios de laboratório, o que pode comprometer a sua aplicação em sistemas industriais, devido às influências das limitações de efeitos difusionais e de fluidodinâmica (DUDUKOVIC, 2007). Além disso, o modelo foi desenvolvido para uma faixa relativamente estreita de variação das variáveis manipuladas.

$$r_{MA} = \frac{k_{MA}[MA]^{0,36}[H_2]^{0,36}}{(1 + K_{MA}[MA] + K_{MAH_2}[H_2])^{0,2}} \quad (2.3)$$

$$r_{PD} = \frac{k_{PD}[PD]^{0,39}[H_2]^{0,36}}{(1 + K_{PD}[PD] + K_{PDH_2}[H_2])^{0,2}} \quad (2.4)$$

Onde,

$$k_{MA} = 0,1658.exp\left(\frac{-2286,46}{RT}\right) \quad (2.5)$$

$$k_{PD} = 3,297.exp\left(\frac{-2570,70}{RT}\right) \quad (2.6)$$

$$K_{MA} = 0,000301.exp\left(\frac{4694,14}{RT}\right) \quad (2.7)$$

$$K_{PD} = 0,010379.exp\left(\frac{2570,70}{RT}\right) \quad (2.8)$$

$$K_{MA_{H_2}} = 0,000585.exp\left(\frac{23190,64}{RT}\right) \quad (2.9)$$

$$K_{PD_{H_2}} = 0,032603.exp\left(\frac{23182,28}{RT}\right) \quad (2.10)$$

Quatro anos depois, outro estudo cinético de hidrogenação de MAPD em fase líquida foi publicado por [Yu et al. \(2002\)](#) que utilizou modelos simples, baseados na equação de Arrhenius e diversas premissas simplificadoras com relação dinâmica do escoamento no meio poroso. Os modelos resultantes deste trabalho estão descritos nas Equações 2.11 e 2.12.

$$r_{MAPD} = 0,19666.exp\left(\frac{-12053}{RT}\right)[MAPD]^{0,80}[H_2]^{0,5} \quad (2.11)$$

$$r_{propeno} = 0,00081539.exp\left(\frac{-11249}{RT}\right)[H_2]^{1,82} \quad (2.12)$$

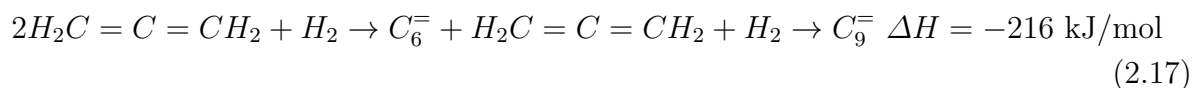
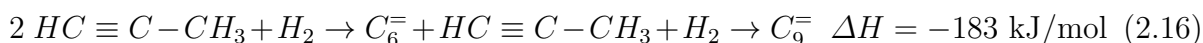
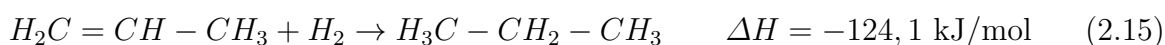
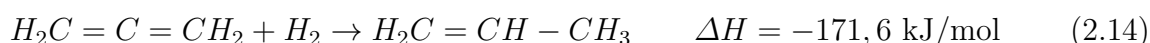
Mais recentemente, [Wu e Li \(2011\)](#) investigaram a cinética de hidrogenação separadamente do metil acetileno, propadieno e propeno em fase líquida, empregando modelos baseados no mecanismo de LHHW, pela técnica de regressão não linear e utilizando dados de processo de um reator industrial. O efeito da desativação do catalisador por *green oil* foi também investigado ao longo de toda a campanha. Para isso, de modo a regredir os parâmetros dos modelos estudados, foi simulado o reator fazendo uso de um modelo *plug flow*, não considerando os efeitos difusionais radiais ou axiais ou qualquer limitação de transporte, ignorando a fase sólida (leito catalítico) e o diferencial de pressão no leito, o que limita muito este estudo. Além disso, este estudo não publicou os parâmetros obtidos para os modelos propostos.

[Samimi et al. \(2015\)](#) trabalharam na aplicação de um modelo estatístico empírico (não fenomenológico) na otimização de um reator de hidrogenação industrial de MAPD em fase líquida de uma determinada planta de olefinas. Este estudo se baseou na metodologia de superfície de resposta (RSM), usando o software comercial Minitab. O planejamento dos experimentos obedeceu a um fatorial multinível, tendo sido realizados um total de 192 experimentos. Para interpretar as interações entre as variáveis, realizou-se uma análise de variância (ANOVA). Concluiu-se que a quantidade máxima de produção de propeno é obtida com baixos valores de concentração de entrada MAPD (2 mol%) e vazão de hidrogênio, além de baixos tempos de residência. O fato de este não ser um modelo fenomenológico limita a sua aplicação e dificulta a sua interpretação sob a óptica do me-

canismo reacional. Uma vez que foram empregadas equações polinomiais (abordagem não fenomenológica) para predição das conversões de metil acetileno, propadieno e propeno, este estudo fica limitado ao reator estudado, não podendo ser empregado para análise de outros reatores trickle bed de hidrogenação seletiva de MAPD.

Nas Equações 2.13, 2.14, 2.15, 2.16 e 2.17 estão representadas, esquematicamente, as principais reações que ocorrem no reator de hidrogenação seletiva de MAPD, com as correspondentes entalpias de reação (WU et al., 2011), evidenciando o seu forte caráter exotérmico, característico das reações de hidrogenação.

O modelo de mecanismo mais aceito para esta reação, baseado nos conceitos de LHHW, tanto para a fase vapor (BRANDAO et al., 2004; WANG; FROMENT, 2005) quanto para a fase líquida (WU et al., 2011) assume que a taxa global de reação é limitada pela reação no sítio catalítico e que todos os reagentes são previamente adsorvidos antes que reajam entre si. Além disso, esta concepção prevê que há dissociação da molécula de hidrogênio após sua adsorção, isto é, os átomos da molécula de hidrogênio são dissociados quando esta molécula é adsorvida quimicamente no sítio catalítico, tornando estes átomos propensos a reagir com a molécula de hidrocarboneto olefínico adsorvido.



Considerando uma situação em que a reação encontra-se afastada do equilíbrio químico e seguindo aplicação dos conceitos do modelo LHHW para um mecanismo controlado pela reação na superfície e com dissociação do hidrogênio, como apresentado por (FROMENT; BISCHOFF, 1990), temos que as reações envolvidas no reator de hidrogenação seletiva de MAPD podem ser descritas pelas seguintes equações:

$$r_{MA} = \frac{k_{MA}K_{MA}K_{H_2}[MA][H_2]}{(1 + \sqrt{K_{H_2}[H_2]} + K_{MA}[MA] + K_{PD}[PD] + K_{PE}[PE] + K_{PA}[PA])^3} \quad (2.18)$$

$$r_{PD} = \frac{k_{PD}K_{PD}K_{H_2}[PD][H_2]}{(1 + \sqrt{K_{H_2}[H_2]} + K_{MA}[MA] + K_{PD}[PD] + K_{PE}[PE] + K_{PA}[PA])^3} \quad (2.19)$$

$$r_{PE} = \frac{k_{PE}K_{PE}K_{H_2}[PE][H_2]}{(1 + \sqrt{K_{H_2}[H_2]} + K_{MA}[MA] + K_{PD}[PD] + K_{PE}[PE] + K_{PA}[PA])^3} \quad (2.20)$$

Nestas equações, cada símbolo tem o significado discriminado abaixo.

r_{MA} representa a taxa de mono-hidrogenação de metil acetileno, em $\text{kgmol}/\text{m}^3\text{s}$;

k_{MA} representa a constante cinética da reação de mono-hidrogenação de MA, em $\text{kgmol}/\text{m}^3\text{s}$;

K_{MA} representa a constante de equilíbrio de adsorção do metil acetileno m^3/kgmol ;

K_{H_2} representa a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio m^3/kgmol

$[MA]$ representa a concentração de metil acetileno na proximidade do sítio cataliticamente ativo, em kgmol/m^3 ;

$[H_2]$ representa a concentração de hidrogênio na proximidade do sítio cataliticamente ativo, em kgmol/m^3 ;

r_{PD} representa a taxa de mono-hidrogenação de propadieno, em $\text{kgmol}/\text{m}^3\text{s}$;

k_{PD} representa a constante cinética da reação de mono-hidrogenação de PD, em $\text{kgmol}/\text{m}^3\text{s}$;

K_{PD} representa a constante de equilíbrio de adsorção do propadieno m^3/kgmol

$[PD]$ representa a concentração de propadieno na proximidade do sítio cataliticamente ativo, em kgmol/m^3 ;

r_{PE} representa a taxa de hidrogenação de propeno, em $\text{kgmol}/\text{m}^3\text{s}$;

k_{PE} representa a constante cinética da reação de mono-hidrogenação de PE, em $\text{kgmol}/\text{m}^3\text{s}$;

K_{PE} representa a constante de equilíbrio de adsorção do propeno m^3/kgmol

$[PE]$ representa a concentração de propeno na proximidade do sítio cataliticamente ativo, em kgmol/m^3 ;

K_{PA} representa a constante de equilíbrio de adsorção do propano m^3/kgmol

[*PA*] representa a concentração de propano na proximidade do sítio cataliticamente ativo, em kgmol/m³.

Os modelos de taxa de reação descritos nas Equações 2.18, 2.19 e 2.20, por representarem o mecanismo mais aceito para a hidrogenação de MAPD, foram adotados neste trabalho.

2.5 Catalisadores Utilizados para Hidrogenação Seletiva de MAPD

A hidrogenação seletiva de alcinos e dienos em plantas de Olefinas tem sido um tópico de pesquisa considerável no desenvolvimento da indústria petroquímica. A maior parte dos trabalhos disponíveis na literatura concentra-se na hidrogenação seletiva das frações de hidrocarbonetos contendo dois átomos de carbono (C2), três átomos de carbono (C3) e quatro átomos de carbono (C4). Uma vez que o corte C3 ocupa uma posição intermediária entre o C2 e o C4, a depender da temperatura, a fase pode ser líquida ou vapor nas condições normalmente praticadas em laboratório. Isso torna mais difícil a investigação da hidrogenação do corte C3 em laboratório. Porém, a hidrogenação seletiva de olefinas de uma unidade de craqueamento térmica têm muitas características comuns, ou seja, catalisador semelhante, reações consecutivas, formação de *green oil*, desativação catalítica etc. Os resultados disponíveis na literatura para a hidrogenação dos cortes C2 e C4 podem ser uma boa referência para guiar a hidrogenação do corte C3 (WANG, 2007).

Metais de transição que têm alta atividade catalítica para reações de hidrogenação incluem Ni, Fe, Rh, Ru, Pd e Pt. Catalisadores de hidrogenação seletiva sofreram evolução considerável ao longo das últimas décadas. A primeira geração de catalisadores industriais na hidrogenação seletiva foram sulfetos, em especial o sulfeto de níquel e o sulfeto de tungstênio. Alguns catalisadores com cobre também foram utilizados para hidrogenação em fase vapor. Estes catalisadores tinham baixa atividade catalítica e necessitavam operar em uma faixa de temperatura de 170 a 230°C. Além de reduzir a seletividade, altas temperaturas de operação diminuíram o tempo de ciclo do catalisador devido à desativação causada pela formação de *green oil*. Além disso, os catalisadores de Ni necessitavam ser pré-sulfetados para mantê-los em um estado ativado (sulfetado) através da injeção contínua de compostos de enxofre.

Os catalisadores para hidrogenação seletiva de hidrocarbonetos olefínicos introduzidos na década de 1960 tinham paládio disperso em suporte poroso e eram seletivos para a hidrogenação de alcinos e dienos. A alta seletividade para olefinas não é exclusivo para o paládio. Outros metais, principalmente níquel e cobre, também podem executar bem esta função. Recentemente foi demonstrado que o ouro também proporciona a seletivi-

dade necessária para a hidrogenação de acetileno. Outros metais como platina e irídio apresentam seletividades inferiores (BRIDIER, 2012).

Paládio tem sido empregado na indústria devido sua alta atividade e seletividade. Catalisadores de paládio com suporte, contendo apenas pequenas quantidades de paládio podem ser usados em baixas temperaturas. A terceira geração de catalisadores de hidrogenação seletiva foi introduzida no início de 1980. Enquanto estes catalisadores contêm paládio, eles também incluem um segundo metal do grupo IB (Cu, Ag, Au, etc.), atuando como promotor eletrônico. Ambos suportados em um refratário de óxido, em geral, alumina de alta pureza. Atualmente, todos os catalisadores industriais usados na hidrogenação seletiva são catalisadores bimetálicos com uma fase ativa de paládio suportado em alumina e promovido por outro metal, em geral a prata. Isto pode ser devido ao isolamento geométrico de Pd em uma matriz de metal inativo que poderia reduzir a produção de espécies que exigem vários sítios de adsorção (reações indesejáveis que podem produzir *green oil*), aumentando assim o tempo de vida e de ciclo destes catalisadores para hidrogenação seletiva do corte C2.

A mais ativa e seletiva catálise ocorre quando o núcleo de alumina é revestido com uma camada de 300 micra Pd na superfície. A adição de prata ofereceu uma pequena perda na atividade catalítica para um grande aumento na seletividade (WANG, 2007).

Quanto ao catalisador, especificamente para a hidrogenação seletiva de MAPD, o mais comumente utilizado consiste em paládio disperso sobre alumina de alta pureza, não promovido por outros metais, como ocorre com o catalisador de hidrogenação seletiva de acetileno, onde o paládio normalmente é promovido com prata. O teor de paládio varia tipicamente em torno de 0,3% e se concentra na superfície da partícula do catalisador (FAJARDO et al., 1996; MOHUNDRO, 2003).

A seletividade do catalisador de paládio é fundamental para a hidrogenação de MAPD. O catalisador utilizado na indústria é frequentemente preparado por um método constituído de duas etapas (YU et al., 2012). Um suporte de alumina é impregnado por precursores de paládio, em geral soluções salinas. Em seguida, este suporte é calcinado em alta temperatura (300-500°C) para formar o óxido de paládio. A etapa de calcinação converte o precursor de paládio em óxido de paládio e fortalece sua interação com o suporte, assim, o catalisador pode manter o desempenho estável após as regenerações (YU et al., 2012).

Antes do leito catalítico entrar em operação, o óxido de paládio deve ser convertido em paládio metálico, sua forma cataliticamente ativa. Este processo, chamado de redução se dá pela passagem de uma corrente rica em hidrogênio e isenta de adsorvente ou compostos precursores de polimerização pelo reator durante algumas horas, a cerca de 120°C (MOHUNDRO, 2003).

A atividade do catalisador geralmente diminui com o tempo de operação. A desativação do catalisador ocorre devido a várias razões, por exemplo, os subprodutos (coque ou oligômeros) produzidos podem se depositar nos poros do catalisador ou sobre os sítios catalíticos, limitando o processo de transferência de massa no interior dos poros do catalisador ou a etapa de adsorção. A presença de um solvente apropriado (líquido orgânico) pode ajudar a prevenir ou reduzir estes problemas de desativação.

Existem basicamente três categorias de mecanismos que levam à redução da atividade catalítica, que são a sinterização ou envelhecimento, incrustação ou deposição de coque/oligômeros e envenenamento (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015; KLAEWKLA; AREND; HOELDERICH, 2011). Dentre as substâncias inibidoras da atividade catalítica que podem estar presentes na carga da unidade de pirólise (nafta ou etano) e podem se concentrar no leito catalítico de hidrogenação de MAPD, destacam-se a arsina e o mercúrio (BAUMGARTNER et al., 2004).

Uma estratégia normalmente aplicada para manter uma atividade aceitável, estendendo a campanha do leito catalítico, é aumentar a temperatura de alimentação (quando há facilidade para o controle da temperatura de alimentação, embora isso possa comprometer a sua seletividade) ou reduzir a vazão alimentada ao reator (RANADE, 2014). Cuidados especiais devem ser adotados com reatores que operam em série, devido às diferentes condições de processo resultar em diferentes taxas de perda de atividade catalítica (KHOLD et al., 2016).

Há na literatura diversos modelos semi-empíricos para descrever matematicamente a queda de atividade de um catalisador, que variam em função da causa principal da perda de atividade catalítica (FROMENT; BISCHOFF, 1990), alguns destes estudos oferecem uma base fenomenológica, apoiando-se no mecanismo de reação (SALMI et al., 2013). Para o presente trabalho, foi proposto um modelo empírico baseado no comportamento observado do perfil axial da temperatura do leito catalítico do reator industrial ao longo da campanha.

Por razões de sigilo industrial, não será informado o nome comercial do catalisador, nem o de seu fabricante, utilizado no reator estudado.

2.6 Principais Parâmetros dos Reatores Trickle Bed

É fundamental o conhecimento dos parâmetros que delimitam a janela operacional de um reator trickle bed, em especial para quem projeta este reator. Isto se deve ao fato de haver poucas variáveis operacionais manipuláveis, de forma que o projeto precisa ser assertivo no atendimento às necessidades do processo nos seus diversos possíveis cenários,

uma vez que a possibilidade de ajustes operacionais é limitada (RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011). Na maioria dos modernos projetos de reatores trickle bed utilizados para a hidrogenação de MAPD as variáveis manipuláveis são: Vazão de alimentação de hidrocarbonetos, vazão de hidrogênio, vazão de recirculação e pressão do sistema.

Do ponto de vista hidrodinâmico, o reator trickle bed é fortemente influenciado pelo gradiente de pressão, inventário líquido (*hold up*) e eficiência de molhamento (capacidade de manter toda a superfície do catalisador coberta por um filme de líquido reagente) (JANECKI; BURGHARDT; BARTELMUS, 2016; LAPPALAINEN et al., 2008).

Um dos mais importantes parâmetros dos reatores trickle bed é o seu gradiente de pressão. Este parâmetro é utilizado para prever o desempenho global do sistema e também para a predição de outros parâmetros, por exemplo, transferência de massa por vaporização. O diferencial de pressão do leito catalítico é influenciado pela geometria do reator e da partícula do catalisador, condições operacionais e propriedades dos fluidos (RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011).

A primeira correlação empregada para o cálculo de gradiente de pressão para escoamentos em meios porosos foi enunciada por Darcy, detalhada na seção 2.8. A equação de Darcy é estritamente válida para valores de Reynolds baixos, inferiores a 10 (QUADRO; GUARIEIRO, 2014; ZAYTOON; ALDERSON; HAMDAN, 2016). Para o cálculo de perda de carga de escoamento unifásico em leito catalítico em regime no qual o número de Reynolds é superior a 100, tem sido amplamente utilizada a clássica equação semi-empírica de Ergun (Equação (2.28)), publicada em 1952 (FROMENT; BISCHOFF, 1990; WADE, 1999).

Atualmente, a correlação de maior sucesso na predição de gradiente de pressão e saturação de líquido em reatores trickle bed foi desenvolvida por Attou, Boyer e Ferschneider (1999). Apenas esta correlação determina todas as forças de interação em um sistema de partículas de gás-líquido-sólido (JANECKI; BURGHARDT; BARTELMUS, 2016).

Em geral, a expressão para força de arraste para escoamento monofásico, presente na equação de Ergun é modificada para acomodar a presença de uma segunda fase. Esta modificação tem caráter empírico e consiste em ajustes nos parâmetros da equação, baseados em dados experimentais (YANG, 2015).

O fato do reator trickle bed ser co-corrente ou contra-corrente também afeta o gradiente de pressão, sendo esperado um maior diferencial de pressão, para uma mesma condição de processo, do reator contra-corrente comparativamente ao co-corrente (CARDENAS, 2012).

O inventário de líquido pode ser expresso como a “quantidade total de líquido”, definido como o volume de líquido por unidade de volume do leito, ou como a “saturação de líquido”, definido como o volume de líquido por unidade de volume vazio do leito. O inventário de líquido pode ainda ser dividido em duas partes: o inventário de líquido dinâmico e o inventário do líquido estático. O inventário dinâmico de líquido é a fração livre de fluxo do líquido que é geralmente medida como a relação entre o volume do leito e o volume de líquido que seria drenado livremente do reator, caso as vazões de líquido e gás para o reator fossem interrompidas súbita e simultaneamente. No entanto, esta medida do inventário não é precisa, uma vez que parte do líquido externo permanece aderida às partículas do catalisador que compõe o leito. O inventário líquido estático está relacionado com o volume de líquido estagnado, retido nos pontos de contato entre as partículas de catalisador após a drenagem. É independente da pressão do reator ou das vazões do gás e do líquido. No entanto, depende de propriedades físicas de líquidos, formato das partículas, tamanho e molhabilidade (RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011). Este parâmetro deve ser obtido com bom grau de exatidão, uma vez que é fundamental para a determinação do tempo de residência médio e conversão.

Diversas correlações para a predição de inventário líquido têm sido desenvolvidas utilizando tanto a abordagem empírica quanto fenomenológica (LAPPALAINEN, 2009), inclusive aquelas que se propõem a descrever o efeito da pressão e vazão de gás no inventário líquido (AL-DAHMAN; MUTHANNA; DUDUKOVIC, 1995). Esta predição é ainda dificultada pelo fato de a eficiência de molhamento em reatores operando em regime trickle é um fenômeno local, não sendo adequadamente representado por parâmetros globais (SCHWIDDER; SCHNITZLEIN, 2012).

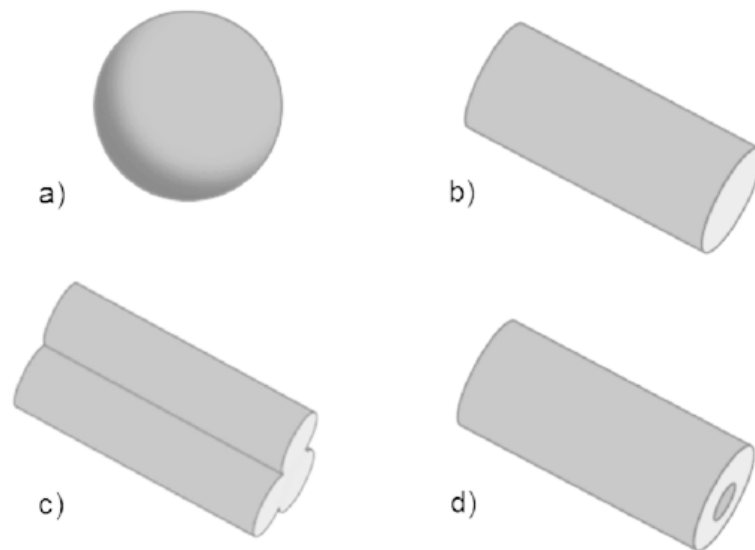
Em reações altamente exotérmicas, conhecer o inventário líquido é essencial para evitar pontos quentes e impedir o disparo de temperatura do reator. O inventário líquido também afeta a eficiência de molhamento do catalisador (AL-DAHMAN et al., 1997).

A eficiência de molhamento do catalisador é um importante parâmetro para o projeto e *scale up*, além de ser essencial na determinação do grau de utilização de catalisador em reatores trickle bed. A taxa de reação pode ser maior ou menor em função do grau de molhamento do catalisador. Isso depende se o reagente limitante está presente somente na fase líquida ou nas fases de gás e líquido. Por exemplo, se a reação é limitada por um componente não volátil presente na fase líquida, como ocorre em muitos processos de hidrogenação, e em especial na hidrogenação seletiva do MAPD, uma diminuição no grau de molhamento do catalisador reduz a área através da qual ocorre a transferência de massa entre as fases e também a área de contato da mistura líquida reacional com o catalisador, causando uma diminuição na taxa de reação (AL-DAHMAN; MUTHANNA; DUDUKOVIC, 1995).

É resultado de diversas averiguações experimentais que, com baixas velocidades de gás e líquido, as partículas de catalisador do reator não são completamente molhadas pelo líquido, comprometendo o desempenho do reator. Diferentes técnicas, tais como distribuição de tempo de residência (RTD, do inglês *Residence Time Distribution*), tomografia computadorizada e medições de colorimetria têm sido apontadas para estimar a eficiência de molhamento em reatores trickle bed. Muitas correlações estão disponíveis para estimar a eficiência de molhamento, entretanto a análise da literatura sobre o assunto mostra que a aplicabilidade geral destas equações ainda não é consenso entre os pesquisadores (MOGALICHERLA; SHARMA; KUNZRU, 2009; TOIT et al., 2014).

Outro fator importante para o desempenho do reator trickle bed é o formato das partículas de catalisador. Na Figura 2.14 estão representados os principais tipos de partículas de catalisador. Brunner et al. (2015) fazem um interessante estudo sobre os efeitos decorrentes destes diferentes formatos de partículas de catalisador, assim como do seu tamanho.

Figura 2.14: Diferentes formatos de partículas de catalisador: (a) Esférica, (b) cilíndrico, (c) trilobar e (d) cilindro oco.



Fonte: (BRUNNER, K. M. et al, 2015)

Conforme as verificações experimentais de Brunner et al. (2015), a fração de vazios do leito diminui com a forma de catalisador, na ordem: cilindro oco > trilobar > cilíndrico > esfera, portanto a densidade bulk do leito varia com o formato da partícula do catalisador nesta ordem inversa. Por outro lado, o gradiente de pressão por unidade de comprimento do leito diminui na ordem seguinte: esfera > cilíndrico > trilobar > cilindro oco. Portanto, com relação ao formato da partícula do catalisador, densidade bulk e queda de pressão obedecem à mesma ordem, portanto, formatos de partículas que resultem em maior queda de pressão por unidade de comprimento do leito também têm maiores densidades bulk, exigindo menores comprimentos de leito para a mesma massa de catalisador.

A incorporação de efeitos de transferência de massa e efeitos de reação química em simulações CFD de reatores trickle bed ainda não está massificada por causa de limitações numéricas decorrentes de acoplamento de equações adicionais de conservação da espécie e da energia. Portanto, abordagens CFD que incluem estes efeitos, em especial nos reatores de hidrogenação de MAPD em fase líquida, não têm sido devidamente investigadas (WANG; CHEN; LARACHI, 2013). Conforme veremos na seção 2.7, segundo a lei de Moore, a capacidade computacional dobra a cada 18 meses, de modo que a limitação computacional deverá ser um entrave cada menor para esta abordagem nos próximos anos.

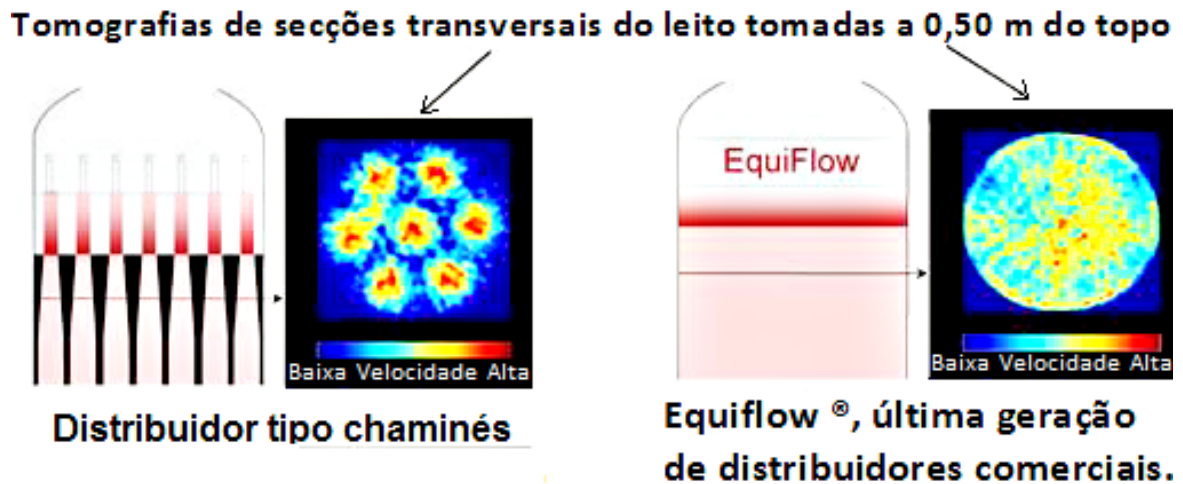
Uma adequada distribuição de alimentação é particularmente importante para os reatores trickle bed, no qual os efeitos de transporte têm um papel fundamental na distribuição da taxas de reação radialmente e dispersão do calor. Mesmo um reator bem projetado com relação ao regime de escoamento, gradiente de pressão, permeabilidade do leito, razão diâmetro/altura do leito e tempo de residência médio no leito catalítico pode ser pouco efetivo (não otimizado quanto à conversão do reagente desejado e seletividade) se não tiver uma boa distribuição de alimentação. Para isso, é intenso o desenvolvimento da tecnologia de distribuidores de alimentação, sendo CFD uma importante ferramenta para isso (AXENS, 2016; HAROUN, 2013; OLIVEIRA et al., 2012; RANADE, 2002; ZHANG et al., 2011).

Haroun (2013) fez uma revisão sobre a tecnologia dos distribuidores de alimentação para reatores trickle bed. Neste trabalho são apresentadas avaliações experimentais de diversos modelos de distribuidores, concluindo que os dispositivos mais adequados são aqueles formados por múltiplas chaminés com defletores para evitar vazões diferentes entre as chaminés.

Com o desenvolvimento continuado, novos modelos têm surgido. Apenas para ilustrar o interesse da indústria atualmente nestes dispositivos, a Figura 2.15 (baseado em uma *Newsletter* da Axens (AXENS, 2016)) apresenta um deles que foi recentemente desenvolvido pela empresa de tecnologia francesa Axens.

Os fabricantes informam que este novo dispositivo proporciona uma melhor distribuição e homogeneização das fases líquida e gasosa sobre o leito catalítico, baseado na tecnologia proprietária de micro canais, comparativamente aos modelos mais utilizados atualmente. A Figura 2.15 ilustra uma visão comparativa da dispersão da vazão de líquido em uma secção transversal tomada a 0,50 m do topo do leito, considerando o distribuidor convencional (o mais indicado atualmente para esta aplicação) e o distribuidor Equiflow[®], resultado das últimas pesquisas, sugerindo a melhor distribuição de fluxo deste último modelo.

Figura 2.15: Comparação da distribuição radial de vazão de líquido através de um leito poroso, considerando um distribuidor tipo chaminé e um distribuidor de última geração apresentado pela Axens, baseado em imagens tomográficas de seções transversais tomadas a 0,50 m do topo do leito.



Fonte: Axens's Newsletter nº 37 (2016)

Para o presente estudo, como será explanado na subseção 3.3.3, o domínio da solução CFD considerou o distribuidor de carga instalado no reator em estudo (distribuidor tipo chaminé).

2.7 Histórico da CFD e sua Aplicação Atual na Indústria Petroquímica

Atualmente, computadores digitais estão incorporados ao dia a dia de bilhões de pessoas. Eles se expandiram além dos escritórios de engenharia e agora habitam os eletrodomésticos, os automóveis, celulares, relógios e até os óculos. Porém isto não foi sempre assim. A evolução dos computadores foi resultado de uma sequência longa de desenvolvimentos, sendo possível listar diversos dispositivos construídos ao longo da história humana com este propósito, tais como o ábaco chinês, o tear de Jacquard (1805), a máquina de Charles Babbage (1834) etc (LAURITZEN, 2008; ZIMMERMANN, 2012).

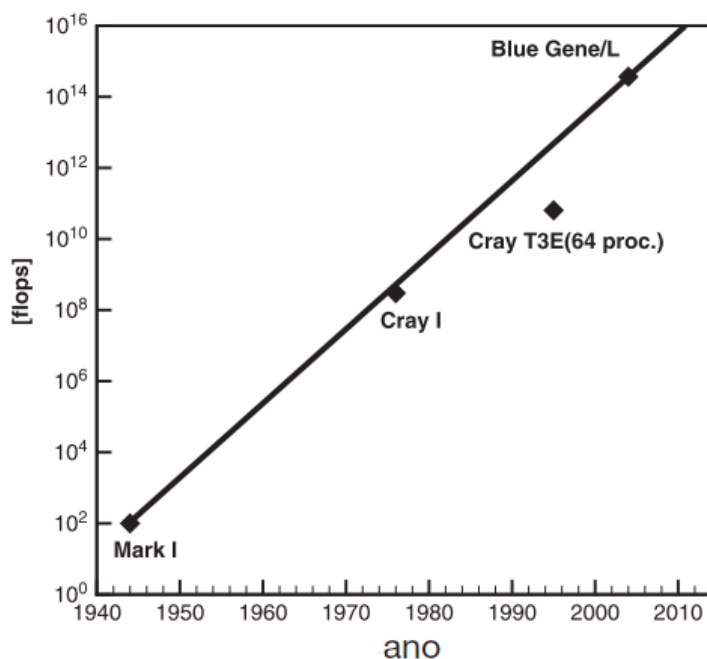
O motor de Charles Babbage (1791-1871) foi provavelmente o primeiro dispositivo programável de propósito múltiplo, cuja criação foi iniciada em 1823, aperfeiçoado em 1842, mas nunca concluído. O primeiro uso comercial de computadores mecânicos foi no Census Bureau, que utilizou um equipamento de cartões perfurados, desenhado por Herman Hollerith para tabular dados no censo americano de 1890. Em 1911 a companhia de Hollerith fundiu-se com um concorrente para fundar a IBM (*International Business Machines*).

Alan Turing (1912-1954) foi responsável por alguns dos fundamentos mais importantes da computação, não somente no aspecto teórico, mas também prático (HODGES, 2014). Turing definiu, em 1937, o que se constitui na máquina digital abstrata mais elementar e geral que se pode imaginar: a Máquina de Turing, que é um formalismo matemático amplamente utilizado no estudo de funções computáveis (KREBS, 2002).

O primeiro computador eletrônico programável foi o ENIAC (acrônimo de Integrador Numérico Eletrônico e Computador, em inglês), construído por John Presper Eckert (1919-1995) e John Mauchly (1907-1980) na Universidade da Pensilvânia, construída com propósitos bélicos. John von Neumann (1903-1957), John Presper Eckert e John Mauchly passaram a trabalhar no projeto EDVAC (acrônimo de computador eletrônico automático de variáveis discretas), que incorporava a noção de armazenamento de programa, iniciando assim a tecnologia de softwares. Eckert e Mauchly desenvolveram em 1952 o que pode ser considerado o primeiro computador bem sucedido comercialmente, o UNIVAC (acrônimo de computador automático universal). As inovações dos anos 60 incluem o uso de circuitos integrados (dispositivos semicondutores com vários transistores construídos em um componente físico), memórias de semicondutor (começando a serem usadas, ao invés de núcleos magnéticos) e a introdução de sistemas operacionais.

A capacidade de processamento aumentou nas décadas seguintes de forma exponencial, como ilustrado na Figura 2.16, onde está representada a evolução da capacidade computacional do computador mais rápido ao longo da segunda metade do século XX.

Figura 2.16: Evolução da capacidade do computador mais rápido durante a segunda metade do século XX.



Fonte: Adaptado de Zikanov (2010)

A capacidade computacional continua a dobrar a cada 18 meses, como preconizado pela lei de Moore. De acordo com o website [Http://www.top500.org/](http://www.top500.org/) (2015), o computador mais rápido da atualidade é o Tianhe 2, com capacidade de processamento de 33,9 PetaFLOPS (*Peta floating point operations per second*) instalado no *National University of Defense Technology* (NUDT), na China.

A evolução da capacidade computacional tem viabilizado a massificação do uso de CFD. Mesmo se conhecendo a teoria necessária para a implantação de cálculos via CFD, até meados da década de 1960 não havia recurso computacional suficiente para isso ou tinha um custo proibitivo. A comparação feita por Dean Roden Chapman (1922-1995), engenheiro da NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) e professor de Stanford, quanto ao custo e tempo necessários para a simulação numérica do escoamento de um fluido nas imediações de um aerofólio, reproduzida abaixo, ilustra a evolução da capacidade computacional ocorrida entre 1957 e 1977.

“A simulação numérica do escoamento ao redor de um aerofólio, usando as equações de Navier-Stokes, pode ser realizada nos supercomputadores atuais em menos de meia hora por menos de U\$1000 de tempo de processamento. Se tal simulação tivesse sido feita há 20 anos, em computadores daquele tempo e com algoritmos daquela época, o custo em tempo de processamento teria chegado aproximadamente aos U\$10 milhões e o resultado numérico da simulação somente estaria pronto daqui a 10 anos, pois o processamento levaria 30 anos para ser completado.”

Dean R. Chapman, NASA, 1977

Esta mesma taxa de evolução tem sido observada até hoje. De fato, a capacidade computacional dos atuais smartphones é milhares de vezes maior do que a do *Apollo Guidance Computer* (AGC), computador de bordo utilizado no projeto Apollo 11, que enviou o homem à superfície lunar em 1969. Na Tabela 2.1 é feita uma comparação entre o *Apollo Guidance Computer* e um smartphone moderno.

Soluções computacionais quantitativas para as equações de conservação de uma dada grandeza física aplicadas a um determinado escoamento, estacionário ou transiente, e sua interação com corpos sólidos podem ser obtidas através de um conjunto de métodos matemáticos e numéricos e técnicas computacionais, às quais se atribuiu a denominação de fluidodinâmica computacional. Portanto, CFD não é uma ciência em si, mas sim um conjunto de técnicas computacionais que incorpora diferentes métodos numéricos, resultando na aplicação de uma disciplina (análise numérica e técnicas computacionais) em outra (fenômenos de transporte) (ZIKANOV, 2010). A aplicação deste conjunto de técnicas pressupõe a discretização do domínio (região do espaço a ser simulada) de modo

a minimizar os erros numéricos da simulação. Devido à quantidade de cálculos requeridos, a CFD necessita de *softwares* e equipamentos computacionais (*hardwares*) para sua execução.

Tabela 2.1: Comparação entre o computador de bordo da Apollo 11 e o Iphone 5s.

	Apollo Guidance Computer (AGC) - 1969	Iphone 5S - 2013
Velocidade:	1,024 MHz	1,3 Gigahertz dual core (1.270 vezes mais rápido)
Memória RAM:	4 kilobytes	1 gigabytes (250.000 vezes maior)
Armazenamento:	32 kilobytes	64 gigabytes (2.000.000 vezes maior)
Massa:	32 kg	112 g (286 vezes mais leve)

Fontes: Nasa (<http://history.nasa.gov/computers>) e Apple (manual do iPhone 5S, 2013)

Deve-se destacado que CFD é uma técnica de simulação para sistemas onde ocorre o fluxo de massa, energia ou quantidade de movimento, mas não é a única. Eventualmente podem ser utilizadas abordagens mais simples, rápidas e baratas, que fazem uso de parâmetros globais, embora não consigam determinar as características locais do escoamento.

As bases para a CFD remontam ao século XVIII. Aplicando a segunda lei de Newton do movimento, Leonard Euler (1707-1783) publicou um artigo em 1759 onde descreve matematicamente a dinâmica de um fluido sob a forma de equações diferenciais parciais. Uma limitação prática de seu modelo de fluxo, no entanto, foi a não consideração das forças de atrito. Esta limitação foi resolvida pelo irlandês George Gabriel Stokes (1819-1903) que introduziu em 1845 a dissipação da energia devido à viscosidade. Estas equações já haviam sido introduzidas em 1822 pelo francês Claude Louis Marie Henry Navier (1785-1836), mas apenas para fluidos incompressíveis. Conhecidas atualmente como equações de Navier-Stokes, elas permitem compreender e descrever o comportamento dos fluidos no que concerne à variação local e temporal da massa, energia e quantidade de movimento. O problema está na solução destas equações que são acopladas e apresentam grande não-linearidade.

Estas equações diferenciais propostas há quase 200 anos são a base da moderna dinâmica de fluidos computacional (CFD). Apesar destas equações terem significado um considerável avanço teórico, a sua solução analítica é algo que não se conseguiu até hoje (MALISKA, 2010). As equações de Navier-Stokes, baseadas nos clássicos balanços de massa, quantidade de movimento e energia de um determinado volume de controle estão representadas nas Equações (2.21), (2.22) e (2.23), respectivamente, na sua forma compacta.

Nestas equações, e representa a energia interna, u simboliza a velocidade, p é a pressão, T significa a temperatura, K_H é o coeficiente de condução térmica, μ representa a viscosidade e ρ é a massa específica. A customização destas equações para o presente trabalho e as considerações adotadas estão detalhadas na seção 3.9.2.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + (u \cdot \nabla) u = -\frac{1}{\rho} \nabla p + F + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 u \quad (2.22)$$

$$\rho \left(\frac{\partial e}{\partial t} + u \cdot \nabla e \right) - \nabla \cdot (K_H \nabla T) + p \nabla \cdot u = 0 \quad (2.23)$$

Antes mesmo da criação dos computadores digitais, John von Neumann previu em 1946 que “máquinas de computação automáticas” substituiriam a solução analítica de equações de fluxo simplificado por uma solução “numérica” das equações de Navier-Stokes para geometrias arbitrárias (BLAZEK, 2001). Von Neumann chegou mesmo a afirmar que, com isto, os experimentos viriam a ser desnecessários. De fato, os computadores digitais levaram a mudanças significativas nesta área. Porém, a previsão de von Neumann não se mostrou totalmente assertiva, já que a investigação experimental ainda coexiste com CFD. Além disso, determinados aspectos teóricos da fluidodinâmica ainda são objeto de investigação.

Durante a década de 1960, a divisão teórica da NASA em Los Alamos, nos Estados Unidos, contribuiu com muitos métodos numéricos que estão ainda em uso em CFD, tais como os métodos Euleriano-Lagrangiano (ALE) e o popular modelo $k-\varepsilon$ de turbulência (detalhado na seção 3.9.2), adotado neste trabalho por se mostrar adequado para o tipo de regime de escoamento em estudo e ser relativamente pouco exigente quanto a recursos computacionais, o que justifica sua frequente aplicação em problemas industriais (LOPES; QUINTA-FERREIRA, 2009b). Outro marco na história da CFD foi a publicação por Suhas V. Patankar em 1980 do livro *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, provavelmente um dos livros que mais influenciaram na disseminação do uso da CFD. Na década de 1980 os códigos comerciais de CFD começaram a se popularizar, tornando-se aceitos por grandes empresas em todo o mundo.

Há que se destacar o caráter interdisciplinar da CFD (MAVRIPLIS, 2012). CFD é rotineiramente empregada em investigações relacionadas com aeronáutica, turbomáquinas, automobilismo, projetos de navio, meteorologia, oceanografia, astrofísica, recuperação de óleo, medicina, projetos de construção e modificação de equipamentos industriais, filmes

de animação e também em arquitetura. Por isso, CFD tem se tornado uma ferramenta de projeto importante na engenharia e também uma ferramenta de pesquisa substancial em muitas áreas.

Ainda há muitas questões abertas com relação a turbulência, modelagem de combustão, técnicas de solução eficientes para fluxos viscosos etc. Isto obriga que o usuário de CFD tenha espírito crítico. Assim, sempre que possível, é recomendável a execução de ensaios experimentais físicos. Logo, a decisão pelo uso de CFD deve considerar suas vantagens e desvantagens (PATANKAR, 1980).

Portanto, conceitualmente, CFD é uma abordagem para simulação de sistemas complexos que engloba as seguintes etapas:

- Definir a região do espaço de interesse, que será denominado domínio;
- Discretizar este domínio, que consiste em subdividi-lo em elementos contíguos, formando uma malha, avaliando-se a adequação desta malha para os propósitos da simulação;
- Definir as condições de contorno, em especial, as superfícies por onde ocorrerão as entradas e saídas materiais e de energia, além das condições de escoamento na superfície e compressibilidade da fase gasosa;
- Fornecer os modelos para os fenômenos que se deseja representar, além da conservação da massa, energia e quantidade de movimento, por exemplo, modelos cinéticos de eventuais reações químicas;
- Uma vez que a saída de um dado elemento da malha é a entrada de outro elemento, deve-se conduzir os cálculos numéricos de forma iterativa, utilizando um *software*, até que se verifique a convergência do sistema de equações para toda a malha, ou seja, até que as iterações apresentem valores para as características do escoamento que difiram dentro de um erro aceitável;
- No pós-processamento, os resultados das simulações são tratados e analisados, geralmente com o auxílio de *softwares*.

Como explanado por Patankar (1980), no que se refere aos fenômenos que incluem dispersão, escoamento, propagação térmica ou força de arraste de fluidos, os experimentos virtuais (realizados através de simulações computacionais) com a utilização de CFD podem apresentar boa representatividade e resultam em vantagens comparativamente aos experimentos físicos (realizados através da experimentação na natureza, no laboratório ou no ambiente industrial), pois seu uso permite:

- Avaliar, com relativa facilidade, condições físicas limites específicas e seus efeitos que podem ser considerados isoladamente, sem riscos de segurança, que eventualmente limitam experimentos físicos;
- Reproduzir com fidedignidade as condições que não se poderia praticar em um ambiente laboratorial;
- Obter dados de qualquer ponto do domínio. Experimentos reais oferecem um número limitado de pontos para obtenção de dados, que são os locais onde os medidores estão instalados;
- Simular diversos protótipos no início do projeto, de forma relativamente rápida e sem a necessidade de instalações físicas;
- Reduzir os custos de desenvolvimento, uma vez que os custos de experimentos virtuais são muito mais baixos do que aqueles necessários para a realização de experimentos físicos;
- Permitir a realização de experimentos virtuais em qualquer escala, o que permite a observação dos efeitos devido à mudança de escala.

Por outro lado, as experiências virtuais, utilizando CFD ou outra abordagem matemática, também apresentam desvantagens, tais como:

- Condições de contorno e modelos de fluxo simplificados podem implicar em desvios além do admissível para a investigação. Isso se refere particularmente a eventuais erros decorrentes da interpolação e propagação de desvios causados por limitação dos métodos numéricos utilizados para solução do sistema de equações diferenciais parciais não lineares ou malhas pobres;
- A representatividade dos resultados obtidos via CFD pode ser comprometido pelos modelos utilizados para representar os fenômenos estudados. Por exemplo, modelos pobres de turbulência ou de taxas de reação podem incorporar desvios ao resultado da simulação CFD;
- Dependendo do tamanho do modelo (número de células da malha e configuração da simulação que impactem no tempo de processamento), o tempo de computação pode ser muito grande ou simplesmente não ser possível sua simulação com a capacidade computacional disponível atualmente;
- Um projeto baseado somente em CFD (sem a utilização de experimentos físicos) pode resultar em custos maiores, caso as imprecisões das simulações resultem em desvios de desempenho proibitivos, obrigando a reiniciar o projeto.

Assim, embora a CFD permita diminuir o número de experimentos físicos na etapa de projeto, não se deve prescindir totalmente de aferições experimentais com o sistema físico, já que estes ensaios fornecem o único modo de comparação com a realidade. CFD permite reduzir significativamente e apoiar no planejamento assertivo destes ensaios experimentais físicos, além de complementar as conclusões assim obtidas. A título de exemplo, a Boeing informa que o número de horas no túnel de vento necessárias para o desenvolvimento do B-747 (1963) foi reduzido por um fator de 10 para o B-767 (1982) e por outro fator de 10 para o B-777 (1998) devido ao crescente emprego de CFD no projeto destas aeronaves (JOHNSON; TINOCO; YU, 2005).

A indústria do petróleo, e em particular a indústria petroquímica, representa um campo vasto para as aplicações de CFD. Tem sido importante a utilização de CFD no projeto de plantas novas, minimizando o investimento necessário, devido às reduções das folgas de projeto (*overdesign*). As aplicações de CFD na indústria petroquímica não se restringem a melhorias em plantas/equipamentos existentes (visando ao seu aperfeiçoamento) ou a projeto de plantas/equipamentos novos, mas também na definição das modificações necessárias para os projetos de aumento de capacidade das unidades, conhecidos como revamps (HUNGER, 2002; VIANNA Jr. et al., 2014).

Neste contexto, são destacados alguns exemplos de aplicações frequentes da CFD na solução de problemas da indústria petroquímica, que podem não ser atendidas satisfatoriamente por uma abordagem convencional, quando se realiza a simulação utilizando parâmetros globais (BARBOSA; PINTO; NOGUEIRA, 2014; OLIVEIRA et al., 2012):

- Dimensionar reatores, vasos, misturadores, ciclones e torres de destilação, bem como de seus dispositivos internos, incluindo distribuidores de alimentação;
- Simular trocadores de calor de forma mais realista do que nos simuladores convencionais ou aqueles trocadores que não são padrão TEMA;
- Desenvolver projetos de resfriadores a ar;
- Projetar caixas de radiação de fornos de pirólise;
- Prever danos às tubulações por ocorrência de regimes de escoamento inadequados, tais como *slug* ou *chunk*;
- Projetar turbomáquinas;
- Predizer a dispersão de poluentes, útil no planejamento de ações e identificação de riscos que resultem em cenários de emergências com agentes químicos além de ajudar na definição da localização de novas plantas industriais.

Dada a sua complexidade e importância para o processo, o projeto de reatores tem sido um foco de aplicação da CFD. Diversos dispositivos internos destes equipamentos podem ajudar na prevenção de má distribuição de escoamento no leito catalítico, além de melhorar a dispersão de calor e transferência de massa. Isto resulta em equipamentos menores e campanhas mais longas para os leitos catalíticos e melhor seletividade ([JIAMRITTIWONG et al., 2012](#); [NARATARUKSA](#); [PANA-SUPPAMASSADU](#); [TUNGKAMANI, 2009](#)).

2.8 O Meio Poroso na Simulação CFD

A simulação de escoamento por um meio poroso pode ser necessária por diversos motivos. A modelagem de reatores catalíticos, em especial dos leitos que operam em fase líquida ou trickle bed necessita considerar os efeitos relacionados com o escoamento no meio poroso, uma vez que a resistência à transferência de massa pode ter impacto na macro cinética do reator. Para citar outra aplicação, a dispersão de determinados poluentes no solo também requer conhecimento do comportamento dos fluidos em meios porosos, dentre outros aspectos ([NETO, 2012](#)).

As bases para o entendimento do escoamento em meios porosos surgiram em 1856, quando o engenheiro francês Henry Darcy, funcionário da companhia de águas e esgotos de Paris, apresentou um trabalho referente ao escoamento de água em leitos fixos e porosos (ele utilizou leitos de areia). Realizando diversos experimentos com escoamento de água através de leitos de areia de vários diâmetros e comprimentos, ele observou que, para escoamentos com baixos números de Reynolds (inferiores a 10), a vazão volumétrica (q) que escoava por uma determinada área (A) é proporcional ao gradiente de pressão (ΔP) de pressão e inversamente proporcional à viscosidade dinâmica do fluido (μ) e ao comprimento do leito (L). Estas relações passaram a se constituir na lei de Darcy, aplicável a uma única fase fluida percolando um meio poroso em escoamento lento (laminar). Esta lei pode ser escrita na forma da Equação (2.24) ([BEAR, 1972](#); [CARDENAS, 2012](#)).

$$q = A \frac{k}{\mu} \frac{\Delta P}{L} \quad (2.24)$$

Nesta equação, k é a permeabilidade, característica mais importante na descrição do meio poroso através do qual escoava um fluido e indica a facilidade com que este fluido escoava através deste meio. A permeabilidade é função da porosidade (fração de vazios do leito), uma vez que no escoamento em um leito fixo apenas parte da área da seção transversal total está disponível para o fluxo do fluido. Este parâmetro é normalmente determinado experimentalmente ([KAUR; SINGH; WANCHOO, 2011](#)).

Em função das velocidades de escoamento no regime trickle serem tipicamente baixas, neste trabalho iniciaremos com a hipótese de que o número de Reynolds praticado no reator industrial é baixo o suficiente para podermos assumir como válida a lei de Darcy, sendo que a validade desta premissa será verificada experimentalmente.

Eventualmente, na impossibilidade de ser determinada experimentalmente (que não é o caso deste trabalho), a permeabilidade pode ser estimada pela correlação de Kozeny-Cárman ,Equação (2.25), aplicável para valores de Reynolds inferiores a 10 (BEAR, 1972).

$$k = \frac{\gamma^3}{\beta(1 - \gamma)^2 a_p^2} \quad (2.25)$$

Sendo γ a porosidade, ou fração de vazios do leito poroso, a_p a superfície da partícula dividida pelo seu volume, que para uma esfera é dada pela Equação (2.26), onde D_p é o diâmetro da partícula. Neste trabalho, foi assumido que a partícula do catalisador é uma esfera perfeita.

$$a_p = 6/D_p \quad (2.26)$$

Resultando na Equação (2.27), usada para a predição da permeabilidade para leito com partículas esféricas.

$$k = \frac{D_p^2 \gamma^3}{36\beta(1 - \gamma)^2} \quad (2.27)$$

A constante de Kozeny (β) é determinada experimentalmente e varia com o formato da partícula e porosidade do leito, estando tabelado na literatura em função destes parâmetros (BRENNEN, 2005).

Em 1956, Ergun definiu o número de Reynolds para leito poroso como descrito na Equação (2.28), na qual ρ é a massa específica do fluido e v é a velocidade superficial (CARDENAS, 2012). Assim como na definição clássica, este número adimensional também reflete a razão das forças inerciais e forças viscosas do escoamento. Para escoamentos turbulentos, em especial escoamentos bifásicos, a viscosidade nesta equação (μ) é substituída pela viscosidade efetiva (μ_{eff}) que contabiliza os efeitos da viscosidade laminar e da viscosidade turbulenta (ANSYS, 2014).

$$Re_p \equiv \frac{D_p v \rho}{\gamma \mu} \quad (2.28)$$

Combinando as equações (2.27) e (2.24) e usando os valores determinados experimentalmente para β , temos a equação de Blake-Kozeny para fluxo com baixo número de Reynolds, isto é, $Re_p < 10$ (Equação (2.29)), com porosidade $< 0,5$ (BAKER, 2011).

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150q\mu(1-\gamma)^2}{D_p^2\gamma^3} \quad (2.29)$$

2.9 Abordagens Utilizadas nas Simulações CFD de Reatores Trickle Bed

Na última década, com o aumento da capacidade computacional, tem-se visto esforços com foco na simulação numérica dos reatores trickle bed (ANCHEYTA, 2011; BAZMI; HASHEMABADI; BAYAT, 2012; DUSCHA; HESLER; SPARRELL, 2012; SALIMI et al., 2013; WANG; CHEN; LARACHI, 2013). No escoamento multifásico, os fluidos não estão misturados em uma escala microscópica, apresentando uma interface entre as fases. Neste tipo de problema, cada fase pode possuir o seu próprio campo de velocidades, caracterizando um escoamento não homogêneo, isto ocorre quando a interação entre as fases representa uma pequena fração (por exemplo, menor que 10%) do módulo das demais forças que atuam no volume de controle. Quando há arrasto significativo entre as fases, eles podem compartilhar o mesmo campo de velocidades, constituindo-se então num escoamento homogêneo, quando as fases apresentam campos de velocidades indistinguíveis (MARTÍNEZ et al., 2012).

Conceitualmente, há duas abordagens para se modelar a dinâmica de fluidos em meios porosos (a exemplo do leito catalítico presente no reator trickle bed analisado), a saber:

- Abordar o leito considerando rigorosamente sua complexa geometria, onde cada partícula randomicamente colocada do meio é mapeada pela malha construída para a simulação CFD. Obviamente, esta abordagem demanda um esforço computacional que restringe sua aplicação a leitos com, no máximo, poucas centenas de partículas de catalisador (BAI et al., 2009; DIXON; NIJEMEISLAND, 2001) e torna difícil a convergência da simulação CFD. Entretanto, esta abordagem pode servir como um instrumento útil de aprendizagem e identificação de comportamento local do fluxo (nos interstícios das partículas do catalisador), utilizado por diversos pesquisadores (ATMAKIDIS; KENIG, 2012). Por estas razões, esta abordagem tem pouca

aplicação prática nas tentativas de modelar o reator industrial, exceto para reatores microtubulares (CALIS et al., 2001);

- Outra opção é assumir que o leito é um meio isotrópico, isto é, um meio cujas características (densidade bulk, porosidade, permeabilidade, formato de partículas, resistência inercial etc) não variam, independentemente da direção considerada. Adicionalmente, cada fase do fluido presente em uma dada célula da malha é definida como homogênea. Isto permite o uso de parâmetros globais para a região porosa (ATTA; ROY; NIGAM, 2010; DIXON; NIJEMEISLAND, 2001; KAMYABI, 2014). Esta abordagem tem as vantagens de minimizar o esforço computacional requerido para a simulação CFD, reduz a complexidade da malha e ajuda a prevenir problemas de convergência. Por outro lado, esta abordagem não permite visualizar detalhes do escoamento nos interstícios das partículas de catalisador. Em função das características do sistema estudado e dos objetivos a serem atingidos, esta foi a abordagem escolhida por este trabalho.

A depender do objetivo, tipo e natureza do escoamento estudado, três abordagens matemáticas podem ser empregadas para simular o escoamento multifásico em um meio poroso: Euleriano-lagrangiano, euleriano-euleriano e Volume de Fluido (VOF, do inglês *Volume Of Fluid*) (ÖZKAN et al., 2016; RAEINI; BLUNT; BIJELJIC, 2012).

No modelo baseado na formulação euleriana-lagrangeana cada gota da fase líquida é modelada individualmente como uma partícula, através da segunda lei de Newton, que inclui forças externas, de interação com o gás, de pressão e também forças inter-partículas. Portanto, a parte lagrangeana é responsável pela atualização da velocidade e da posição das partículas, enquanto a parte euleriana atualiza a densidade e velocidade do gás. Um limitador óbvio desta metodologia consiste na quantidade de partículas que compõe uma operação industrial, exigindo um esforço computacional maior comparativamente às abordagens alternativas (CARDENAS, 2012). Nesta abordagem, o fluido é tratado como um *continuum*, sendo as equações de Navier-Stokes resolvidas da mesma maneira que seriam resolvidas para um sistema monofásico, enquanto a fase dispersa é resolvida por um grande número de partículas, de rastreamento bolhas ou gotículas através do campo de fluxo calculado usando equações Newtonianas de movimento. Um pressuposto chave neste modelo é que a segunda fase dispersa ocupe uma fração de volume baixo

Já a abordagem euleriana-euleriana trata as fases como contínuas e interpenetrantes, sendo as equações de Navier-Stokes resolvidas da mesma maneira que seriam resolvidas para um sistema monofásico, para ambas as fases. As simulações utilizando esta formulação podem descrever o comportamento de escoamentos gás - partículas com alta massa específica em geometrias adequadas para fins de engenharia. Um pressuposto chave neste modelo é que a segunda fase dispersa ocupe uma fração de volume baixo. A desvan-

tagem desta formulação é a necessidade de utilização de métodos estatísticos complexos para traduzir o comportamento de uma infinidade de partículas em um meio contínuo (ANCHEYTA, 2011) (WANG; CHEN; LARACHI, 2013).

O modelo VOF é um técnica de rastreamento de superfície aplicada a um referencial euleriano fixo. No modelo VOF, um único conjunto de equações de impulso é partilhada pelos fluidos e a fração de volume de cada um dos fluidos em cada célula da malha computacional é controlada em todo o domínio. Pode ser aplicável para um sistema com dois ou mais líquidos imiscíveis no qual há interesse na interface entre os fluídos (ÖZKAN et al., 2016; WANG; CHEN; LARACHI, 2013). Esta técnica foi a utilizada por este trabalho para representar as fases fluidas presentes no sistema em estudo, por ter sido empregada por diversos autores (DING; XIANG; LIU, 2016; LOPES; QUINTA-FERREIRA, 2010; ÖZKAN et al., 2016; ZHANG et al., 2013) com sucesso na representação de sistemas similares, onde há interesse na taxa transferência de massa, energia e quantidade de movimento através da fronteira entre as fases.

É importante sempre avaliar se a assunção de isotropia do leito é aceitável. Esta premissa é razoável quando a razão entre o diâmetro do leito e o diâmetro da partícula do catalisador é alta (superior a 25) e não temos motivos para refutar a hipótese de distribuição aleatória das partículas no leito. Do contrário, teremos uma distribuição não uniforme de porosidade, com influência significativa no desempenho do reator (KUZELJEVIC; DUDUKOVIC, 2012). Este aspecto tem sido estudado por diversos pesquisadores (BAZMI; HASHEMABADI; BAYAT, 2012; LAPPALAINEN, 2009; LLAMAS et al., 2008; MARTÍNEZ et al., 2012; SALIMI et al., 2013).

A pesquisa na literatura dos aspectos ligados à queda de pressão e ao inventário líquido retido no leito é um importante passo para a simulação dos reatores trickle bed. Os primeiros desenvolvimentos com relativo sucesso de correlações de predição destes parâmetros dos reatores trickle bed industriais ocorreram na década de 90 (GUNJAL et al., 2005).

Atta, Roy e Nigam (2007) propuseram um modelo de escoamento bifásico euleriano para simulação CFD juntamente com um modelo de permeabilidade relativa desenvolvido por Carbonell (2000). Para testar a aplicabilidade do modelo proposto em cenários de alta pressão, Atta, Roy e Nigam (2010) avaliaram diferentes combinações de correlações de permeabilidade relativa para prever a queda de pressão e inventário líquido. As previsões do modelo CFD foram comparadas com dados experimentais de reatores trickle bed operando a alta pressão, coletados de fontes diferentes da literatura. Os autores concluíram que a metodologia CFD baseada no conceito de meio poroso era menos demandante de esforço computacional (comparativamente à abordagem lagrangeana), embora ainda oferecendo previsão aceitável (a depender do objetivo) para o comportamento da hidrodinâmica das fases deste reator.

Lopes e Quinta-Ferreira (2009a) desenvolveram um modelo multifásico euleriano para prever o inventário líquido e a queda de pressão sob condições de má distribuição de líquido na alimentação. Três tipos de distribuidores de líquido (distribuidor de ponto único, distribuidor com 60 orifícios e distribuidor uniforme) foram considerados nas simulações CFD que utilizou este modelo. Os resultados das simulações indicaram que a geometria do distribuidor de alimentação tem um efeito importante na hidrodinâmica em regimes de baixa interação entre as fases, ao passo que a vazão de líquido controla a distribuição radial do fluxo multifásico em regimes de mais elevadas interações entre as fases. O modelo foi validado pelos autores utilizando dados experimentais disponíveis na literatura.

Uma etapa importante para qualquer simulação CFD (não apenas para simulação de sistemas reacionais) é a discretização do domínio, que basicamente é a divisão deste domínio em pequenos volumes (no caso da simulação tridimensional). A forma como é feita esta divisão do domínio define a malha utilizada na simulação. A elaboração de uma malha de boa qualidade é essencial na simulação CFD pelos seguintes motivos (LOMBARD, 2011):

- Minimiza a propagação de desvios devido a limitações do método numérico;
- Ajuda na representatividade do fenômeno físico
- Permite uma convergência mais rápida
- Reduz a ocorrência de desvios decorrentes de correções feitas pelo *solver* (motor do programa que soluciona o conjunto de equações governantes do escoamento, que possui alta não-ortogonalidade), podendo resultar em soluções fisicamente incoerentes.

A qualidade da malha é uma combinação de vários parâmetros que juntos definem quão apropriada ela é para os propósitos da simulação. Diferentes *solvers* têm diferentes requisitos de qualidade para a malha, de modo a garantir a estabilidade do algoritmo de solução e precisão da solução (BLAZEK, 2001; ZIKANOV, 2010). Os principais critérios usados para definir a qualidade de uma malha são discutidos nos parágrafos seguintes.

distorção (do inglês *Skewness*) é um parâmetro que informa se a malha tem uma grande quantidade de células deformadas, em comparação com a geometria perfeitamente regular da célula, determinando, assim, o quanto as células da malha diferem de uma célula ideal. Esta distorção pode resultar da tentativa de ajuste da malha a uma geometria complexa. No caso da análise tridimensional, se tomamos o caso de um tetraedro, este parâmetro definirá quanto este elemento está afastado de um tetraedro equilátero. Portanto, a distorção está relacionada com a medida de afastamento da forma da célula em relação ao tetraedro equilátero de volume equivalente. Células altamente distorcidas podem diminuir a precisão e desestabilizar a solução. Regra geral é que a distorção máxima para uma malha deve ser mantida abaixo de 0,95. Um valor máximo acima de 0,95 pode levar a

dificuldades de convergência e pode exigir a mudança nos controles do *solver*, tais como alteração dos fatores de relaxamento (LOMBARD, 2011; ZIKANOV, 2010).

Razão de aspecto de células tetraédricas (do inglês *Aspect ratio of tetrahedral cells*) é a razão entre a maior e a menor aresta do tetraedro. Idealmente, o valor da razão de aspecto deveria ser 1 para garantir os melhores resultados. Valores muito altos de razão de aspecto podem levar a desvios inaceitáveis na aproximação numérica dos fluxos nas faces. *Aspect ratio of tetrahedral cells* é uma medida do alongamento da célula. Geralmente, é melhor evitar as súbitas e grandes mudanças na célula, proporções em áreas onde o campo de fluxo apresentam grandes mudanças ou fortes gradientes. Para o Ansys Fluent, o valor mínimo recomendado para este parâmetro é 0,20 (VISSER et al., 2014).

O **determinante** é obtido dividindo-se o menor determinante da matriz Jacobiana pelo maior determinante da matriz Jacobiana em cada vértice do elemento. Um valor de determinante igual a 1 indica um elemento de malha perfeitamente regular. Uma falha na construção da malha pode resultar no valor nulo para este determinante, indicando que o elemento tem uma ou mais bordas degeneradas, e um determinante negativo indica um elemento invertido (volume negativo), o valor mínimo requerido é maior que 0,2.

Ângulo mínimo refere-se ao ângulo formado pelas faces dos elementos. Por exemplo, um cubo perfeito tem ângulos de 90° entre faces adjacentes, porém este ângulo pode se distanciar deste valor se o cubo for deformado. Desta forma, este parâmetro está relacionado com a *Skewness*. O valor recomendado depende do *solver* utilizado. Para o Ansys Fluent (pacote de *softwares* comerciais para solução dos sistemas de equações das simulações CFD e utilizado neste trabalho) é desejado um ângulo mínimos superiores a 18° , sob pena de perda de precisão da solução (LOMBARD, 2011).

Qualidade ortogonal é computada usando o vetor do centróide da célula para cada uma das suas faces e comparando o alinhamento deste vetor com aqueles das células adjacentes. Esse parâmetro de qualidade refere-se à perpendicularidade da malha com uma parede. As células piores terão uma qualidade ortogonal mais perto a 0, com as melhores células mais perto de 1. A qualidade mínima ortogonal requerida pela maioria dos *solvers* para todos os tipos de células deve ser maior que 0,01, com um valor médio que deve ser significativamente maior (JASAK, 1996).

O formato da célula é uma escolha do usuário, embora para simulações CFD tridimensionais é recomendável o uso de tetraedros ou prismas, já que estes elementos favorecem o ajuste da malha a geometrias complexas. Uma vez que não é prático construir manualmente uma malha que pode ser composta por milhões de células, são utilizados *softwares* para esta função. O sucesso destes programas em produzir uma malha adequada deve sempre ser verificada com os parâmetros discriminados acima.

Na Tabela 2.2 é apresentada uma compilação com as faixas de valores recomendados pela literatura (ZIKANOV, 2010) e pelo manual do software utilizado neste trabalho (ANSYS, 2014) para os parâmetros de aferição de qualidade da malha e que foram adotados neste trabalho. A opção pela utilização do programa Ansys Fluent neste trabalho se deveu ao fato de ele ser um código amplamente testado, bem documentado, cujo desenvolvimento foi iniciado em 1961 e teve sua primeira versão comercial em 1983, tendo sido utilizado com sucesso em projetos de diversas áreas, oferece vários recursos que permitem representar as particularidade de muitos sistemas e possui uma interface com o usuário que facilita a configuração da simulação e análise dos resultados.

Tabela 2.2: Parâmetros e valores de referência utilizados para avaliar a qualidade da malha gerada

Parâmetro	Valor de referência
<i>TGrid Skew</i> (distorção):	< 0,60
<i>Aspect ratio of tetrahedral cells</i> :	> 0,40
Ângulo mínimo:	> 18
Qualidade ortogonal:	> 0,40

Fonte: (ANSYS, 2014; ZIKANOV, 2010)

A malha produzida deve ser verificada quanto à estabilidade da solução. Isso pode ser realizado através da variação da densidade da malha e verificação da repetibilidade da solução. É geralmente aceita a independência da malha quando os valores das variáveis que caracterizam o escoamento sofrem alteração de até 1% com um aumento de 50% na densidade de malha (FELL, 2009; LOPES; QUINTA-FERREIRA, 2008), este é um critério geral que eventualmente pode ser adaptado para os objetivos específicos de cada simulação.

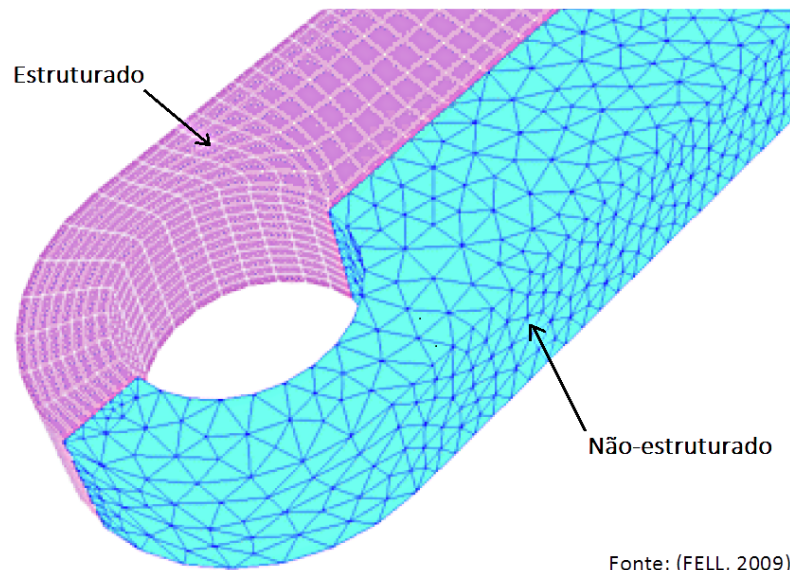
A malha pode ser estruturada ou não-estruturada. A malha não estruturada não apresenta um padrão para a distribuição das células, apresentando uma disposição randômica, de modo a se adaptar adequadamente à geometria, mesmo as mais complexas. Geralmente é feito de forma automática por softwares e exigem pouca interferência do usuário, por isso apresenta vantagens para usuários pouco experientes. Por outro lado, esta abordagem para a geração da malha geralmente implica em maior uso de memória e recursos computacionais demandados pelo *solver*. Além disso, usuários mais experientes e exigentes sentirão falta de controle na conformação da malha em determinadas regiões do domínio (FELL, 2009; LOMBARD, 2011) .

De forma oposta, a geração de malhas estruturadas, devido ao menor grau de automação na sua elaboração, exige experiência dos usuários e demandam muito tempo e esforço para serem geradas, embora permitam um alto grau de controle na geração da malha. Além disso, dependendo da complexidade da geometria, esta abordagem é impraticável. Porém, considerando um mesmo número de células, é esperável que uma malha

estruturada favoreça o trabalho do *solver*, comparativamente à malha não-estruturada, fornecendo soluções mais precisas e melhorando a estabilidade do algoritmo de solução (HIRSCH, 2007).

A Figura 2.17 ilustra exemplos de malhas estruturadas e não-estruturadas em um domínio tridimensional, projetando os vértices e arestas de suas células nas paredes do domínio.

Figura 2.17: Exemplo de aspecto visual de malha estruturada e não-estruturada.



O teste de independência de malha é importante para identificar o número mínimo de células nas quais o domínio deverá ser subdividido, desde que isso não resulte em desvios nos resultados da simulação além do admissível para o trabalho que se pretende realizar. Com isto, estaremos minimizando o tempo requerido para a convergência da simulação. Deve-se lembrar porém, que este tempo para se atingir a convergência da simulação é função de diversos parâmetros, sendo que os principais estão listados a seguir:

- Tipo de malha adotada, estruturada ou não estruturada;
- Aproximação das células da malha produzida aos parâmetros ideais de qualidade (Tabela 2.2);
- Complexidade do sistema estudado: multifásico, multicomponente, habilitação do balanço de energia, ocorrência de reação química, utilização de UDFs para representar fenômenos específico (por exemplo, taxa de transferência de massa entre fases), existência de meio poroso etc;
- Modelo de turbulência escolhido;
- Opções do método numérico do *solver*;

- *Hardware* utilizado e possibilidade de simulação multi-core ou em *clusters*;
- Critérios de convergência.

Quanto aos modelos de turbulência, este é ainda um tema de muitas pesquisas, assunto sobre o qual ainda não há consenso (MALISKA, 2010), constituindo-se em uma questão ainda insolúvel e um dos problemas mais difíceis que a natureza já apresentou à humanidade. Werner Heisenberg chegou a dizer: *When I meet God, I am going to ask him two questions: Why relativity? And why turbulence? I really believe He will have an answer for the first?* (Quando eu encontrar Deus, eu farei duas perguntas a Ele: Por que a relatividade? E por que a turbulência? Eu realmente acredito que Ele terá uma resposta para a primeira pergunta).

As equações de Navier-Stokes, na sua forma completa, podem ser resolvidas numericamente sem necessidade de recorrer a qualquer modelo de turbulência, quando todas as escalas de turbulência são simuladas. Este método de simulação é conhecido como Simulação Numérica Direta (DNS, do inglês *Direct Numerical Solution*). Esta abordagem exige que a resolução da malha seja suficientemente grande para captar as menores escalas de turbulência, resultando, geralmente, num esforço computacional muito grande (CASTRO; LIMA, 2013).

De modo a compatibilizar a necessidade de representatividade do fenômeno natural com os recursos computacionais disponíveis, recorrem-se aos modelos de turbulência. Existem muitos modelos de turbulência usados em pacotes comerciais de CFD, cada modelo é adequado para uma dada aplicação. Como alternativa ao DNS, os modelos de turbulência podem ser enquadrados nos métodos denominados Simulação de Grandes Escalas (LES, do inglês *Large Eddy Simulation*) e Equações de Médias de Reynolds (RANS, do inglês *Reynolds Average Navier-Stokes*).

Nos métodos LES o comportamento turbulento é analisado diretamente através das equações de Navier-Stokes, à semelhança do método DNS, porém as diferentes escalas, também conhecidas como escalas submalha, são modeladas por um modelo algébrico simplificado, o qual é denominado modelo submalha. Esta abordagem resulta em menor exigência de recursos computacionais, quando comparado ao método DNS (SOUZA et al., 2011).

Nos métodos RANS as propriedades do escoamento são expressas como um valor médio e uma flutuação, que é relacionada à turbulência. Esta técnica consegue representar as propriedades do fluxo através de uma equação para resolução do escoamento médio por meio de uma média temporal das equações de Navier-Stokes (SOUZA et al., 2011).

A abordagem RANS pode ser considerada como a mais simples, menos exigente (em termos de tempo de processamento) e o mais usado método disponível de CFD em duas fases. RANS é, em princípio, compatível com todos os regimes de fluxo bifásico, desde que sejam constantes ou quase constantes. Em geral, todos os métodos existentes para modelagem de turbulência desenvolvida para fluxo monofásico podem ser estendidos para fluxo de duas fases (LOPES; QUINTA-FERREIRA, 2009b; MONTOYA et al., 2016).

Normalmente, os métodos LES fornecem maiores detalhes dos fluxos, ao passo que o tempo de computação é muito maior do que os modelos RANS e a precisão nem sempre é mais alta. Os métodos LES consomem cerca de 20 a 200 vezes mais recursos computacionais do que os métodos RANS (ZHANG et al., 2007).

Dentre os modelos RANS, o modelo $k-\varepsilon$ tem o melhor desempenho global considerando conjuntamente os aspectos de precisão, eficiência computacional e robustez. No fluxo de convecção forçada, com níveis de baixa turbulência, o modelo $k-\varepsilon$ tem um desempenho que atende ao requerimento da maioria das simulações CFD aplicadas a sistemas industriais (LOPES; QUINTA-FERREIRA, 2009b; ZHANG et al., 2007; ZIKANOV, 2010).

O modelo $k-\varepsilon$ é um modelo de turbulência semi-empírico comumente utilizado para simulações de engenharia industrial devido à sua robustez numérica e aplicação em uma larga escala de escoamentos, aplicado com sucesso em leitos porosos, considerando o compromisso entre precisão da solução e disponibilidade de recursos computacionais (LOPES; QUINTA-FERREIRA, 2009b) e se constitui no modelo de turbulência mais largamente estudado e testado (BAKER, 2011). Este modelo pode não ser o mais adequado para sistemas muito anisotrópicos (RANADE, 2002) e também é conhecido por ser pobre em localizar o início e a extensão da separação da camada limite e para sistemas com elevados Reynolds (FELL, 2009), condições que não são críticas nesta investigação. Por estes motivos, foi empregado no presente trabalho o modelo $k-\varepsilon$ para descrever o comportamento turbulento.

Uma abordagem alternativa é o modelo de transporte de tensão de cisalhamento (*Shear Stress Transport* - SST, outro modelo RANS) melhor em prever a separação da camada limite. Além disso o modelo SST prevê satisfatoriamente os escoamentos axiais, mas é pobre na previsão das forças laterais. Exatamente o oposto do comportamento do modelo $k-\omega$, cujo desvio no fluxo axial pode ser acima de 12%, mas tem previsão das forças laterais superior ao do modelo SST. É esperado que o modelo de SST estabilize mais rapidamente e produza um conjunto de dados mais suave do que o modelo $k-\varepsilon$ ou $k-\omega$ (FELL, 2009; LOPES; QUINTA-FERREIRA, 2009b).

A aplicação da CFD requer a utilização de um método de discretização, ou seja, um método para aproximar as equações diferenciais por um sistema de equações algébricas

para as variáveis do problema que serão obtidas em localizações discretas no espaço e no tempo. Dois dos principais métodos de discretização das equações são o método das diferenças finitas e o métodos dos volumes finitos.

O método das diferenças finitas (MDF) foi introduzido por Euler e está baseado na conservação da equação de balanço na forma diferencial. O domínio coberto por uma malha. Em cada ponto da malha, a equação é aproximada, substituindo as derivadas parciais por aproximações em termos de valores das funções nos nós da malha (centro geométrico de cada célula, também chamado de centróide). O resultado é uma equação algébrica por nó da malha, na qual o valor da variável num certo número de nós vizinhos aparece como incógnita. Este método tem sido aplicado a malhas estruturadas em que as linhas da malha servem como coordenadas locais. Para obter aproximações para a primeira e segunda derivadas da variável em função das coordenadas são usadas expansões em séries de Taylor ou regressões polinomiais. Em malhas estruturadas, o MDF é muito simples e eficaz. São especialmente fáceis de obter os métodos de elevada ordem em malhas regulares. As suas desvantagens são o fato de o método não ser intrinsecamente conservativo e ser preferencialmente aplicável a malhas estruturadas e geometrias simples (BLAZEK, 2001; HIRSCH, 2007).

O método dos volumes finitos (MVF) é mais recente que o MDF e é baseado na forma integral das equações da conservação (equações de Navier-Stokes). O domínio de solução é dividido em um número finito de volumes de controle (células da malha) contíguos, e as equações da conservação são aplicadas a cada célula. Quanto menor for este volume finito, mais a solução numérica das equações diferenciais se aproximará da solução exata (analítica). No centróide de cada célula localiza-se um nó computacional, no qual são calculados os valores das variáveis, sendo os valores das variáveis nas superfícies desta célula obtidos por interpolação, em função dos valores no nó (centróide) de cada célula vizinha, razão pela qual uma malha com células deformadas pode resultar em dificuldades para aplicação do balanço das grandezas vetoriais a esta célula e a suas vizinhas (BLAZEK, 2001). Alternativamente, ao invés de o MVF ser centrado nos nós localizados no centro geométrico da célula, pode ser centrado no seu vértice. Os integrais de volume e de superfície são aproximados usando fórmulas de quadratura apropriadas. Como resultado, obtém-se uma equação algébrica para cada célula, baseado nos valores das variáveis em seu nó e nos nós das células vizinhas (ZIKANOV, 2010).

Uma suposição fundamental para o MVF é a homogeneidade no interior do célula. Desta forma, considerando um volume fixo V , a medida da grandeza θ na célula é dada pela Equação 2.30.

$$\theta_i = \frac{1}{|V_i|} \int_{V_i} \theta dV \quad (2.30)$$

O fluxo da grandeza θ na superfície da célula é aproximada por uma regra de quadratura ω dada pela Equação

$$\int_{\partial V} f(\theta) dA \approx \sum_{f_{jk} \in \partial V} \omega_{jk}(\theta_j, \theta_k) \quad (2.31)$$

Associando as Equações 2.30 e 2.31, diferenciando em relação ao tempo e utilizando o esquema de Euler para a frente (Equação), chegamos à Equação , que traduz o volume finito na forma discreta (JASAK, 1996).

$$\frac{u_j}{dt} \approx \frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} \quad (2.32)$$

$$u_j^{n+1} = u_j^n - \frac{\Delta t}{|V_i|} \sum_{f_{jk} \in \partial V} \omega_{jk}(\theta_j^n, \theta_k^n) \quad \forall V_i \in V \quad (2.33)$$

O MVF pode ser aplicado a qualquer tipo de malha (estruturada e não-estruturada) e a qualquer formato de célula, por isso pode ser utilizado para geometrias complexas. A malha apenas define as fronteiras de cada célula. O método é intrinsecamente conservativo, desde que os integrais de superfície (que representam fluxos convectivos e difusivos nas fronteiras da célula) sejam os mesmos em faces compartilhadas por células vizinhas. Por estes motivos, este método é o mais amplamente utilizado em CFD, incluindo modelagem de reatores trickle bed (YANG, 2015).

O *software* comercial empregado como plataforma para as simulações CFD nesta investigação utiliza a abordagem dos Volumes Finitos (MVF) centrado no nó localizado no centro geométrico da célula. Esta escolha se deveu ao fato de este método ser aplicável a malhas não-estruturadas, geometrias complexas e ser conservador quanto ao balanço por células.

2.9.1 Modelos de equilíbrio líquido-vapor

CFD pode funcionar como uma plataforma, à qual devem ser acoplados os modelos para descrever os fenômenos de interesse do pesquisador. No caso dos reatores trickle bed utilizados para hidrogenação de MAPD, um importante fenômeno que deve ser representado é a transferência de massa entre fases devido às variações de temperatura e composição.

O modelo de equilíbrio termodinâmico de Grayson-Streed é otimizado para a previsão de absorção de hidrogênio pela fase líquida de hidrocarbonetos (TORRES; De Hemptinne; MACHIN, 2013). Este modelo proposto por H. G. Grayson e G. W. Streed em 1963 tem sido largamente empregado para sistemas contendo hidrocarbonetos apolares com temperaturas abaixo de 250°C e pressão inferiores a 100 kgf/cm²g(9900kPa) nos quais se deseja determinar com exatidão solubilidade do hidrogênio (TORRES; De Hemptinne; MACHIN, 2013). Porém, mesmo este modelo pode apresentar desvios que podem chegar a 5%, a depender do peso molecular médio dos hidrocarbonetos presentes na fase líquida, por isso, sempre que possível, é preferível a utilização de dados experimentais obtidos nas condições de processo de interesse, o que foi feito neste trabalho.

Para representar o equilíbrio entre fases e, por consequência, a taxa de transferência de massa entre as fases para atender às condições de equilíbrio líquido-vapor, foi utilizado nesta investigação o modelo de Soave-Redlich-Kwong (SRK). O modelo de SRK resultou da modificação feita pelo engenheiro italiano Giorgio Soave em 1972 na equação de Redlich-Kwong (SOAVE, 1972) e é largamente utilizada para a predição das condições de equilíbrio líquido-vapor de hidrocarbonetos não polares, desde que afastado das condições de temperatura e pressão críticas, inclusive para a simulação de sistemas contendo propano e propeno (MAUHAR; BARJAKTAROVIC; SOVILJ, 2004; WEI; SADUS, 2000), por isso é utilizado frequentemente em sistemas da indústria do petróleo.

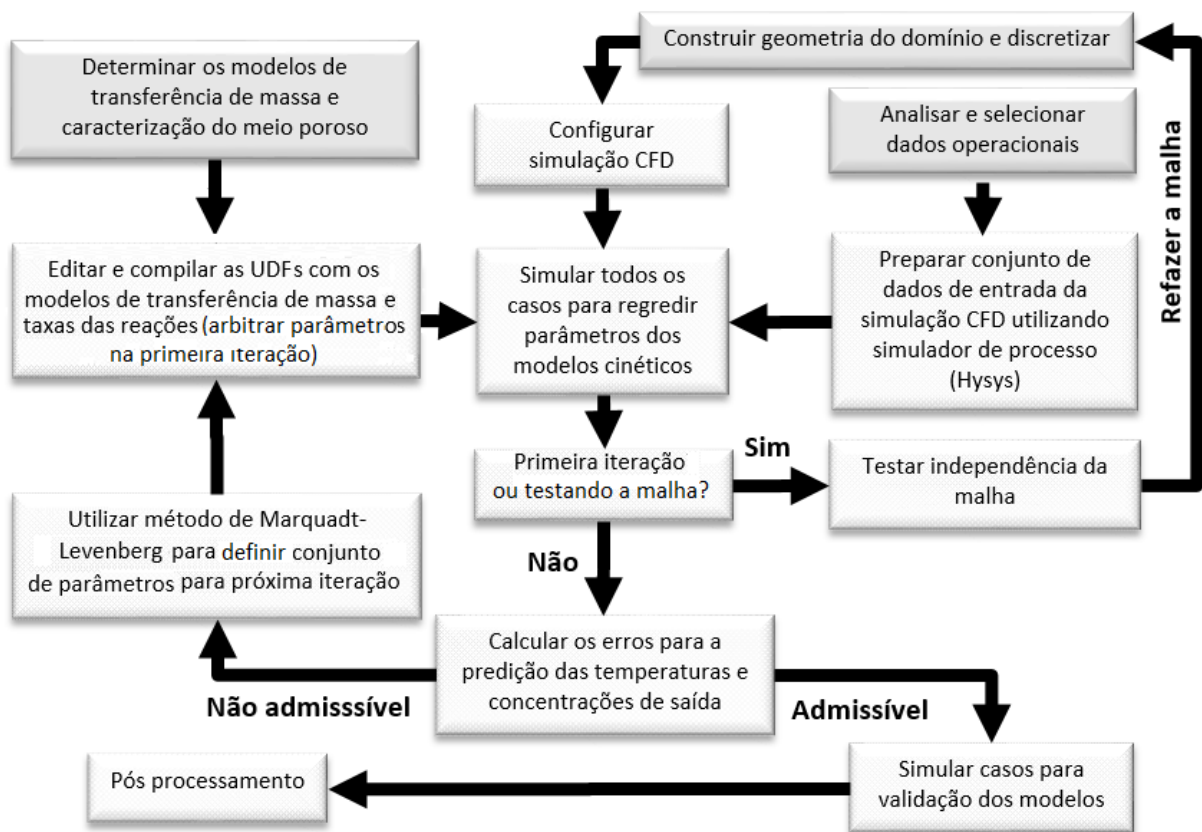
A aplicação da equação equilíbrio de SRK depende de três parâmetros para cada componente da mistura, a saber: os valores da pressão e temperatura críticas e o fator acêntrico. Estes três parâmetros devem ser determinados experimentalmente para cada substância. Este modelo exige ainda, para a correta descrição de uma dada mistura, a determinação dos parâmetros de interação para cada par de compostos presente no sistema (RAMDHAREE; MUZENDA; BELAID, 2013).

Metodologia

3.1 Fluxograma Básico e Premissas da Investigação

De forma resumida, a metodologia básica empregada neste trabalho para a determinação e validação dos modelos de taxas de reação para a hidrogenação seletiva de MAPD em reator trickle bed está representada na Figura 3.1 através de um fluxograma. Ao longo deste capítulo, será detalhada a abordagem adotada para cada um dos blocos deste fluxograma, que ilustra o percurso deste trabalho. Neste fluxograma estão em destaque (cor mais escura) os pontos de partida do trabalho.

Figura 3.1: Fluxograma básico da metodologia empregada nesta investigação.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Esta pesquisa se baseia na aplicação de métodos computacionais e utilização de dados obtidos de um reator industrial para regressão dos parâmetros e validação dos modelos cinéticos propostos para descrever a reação de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida.

As premissas desta investigação estão listadas a seguir:

- Estado estacionário. Apesar de o sistema apresentar uma evolução do perfil axial de reação ao longo do tempo, devido à desativação catalítica que obriga à realização do procedimento de regeneração do catalisador, esta investigação considerou que as variáveis do sistema são invariantes no tempo durante o período de aquisição de dados para cada simulação, sendo que este período compreende um intervalo de 2 a 6 horas de condições operacionais estáveis;
- Uso de software comercial nas simulações numéricas. Apesar de ser um recurso fundamental para o atingimento dos objetivos e um diferencial na garantia da representatividade dos resultados, CFD foi uma ferramenta, não o foco desta investigação. Assim sendo, não foram direcionados esforços para o desenvolvimento de códigos para as simulações, mas foram utilizados *softwares* comerciais largamente testados com sucesso em inúmeras aplicações. Estes *softwares* são bem documentados, informando claramente as equações fenomenológicas e abordagens numéricas empregadas em seus algoritmos;
- Utilização de dados de um reator industrial. Foram utilizados dados de um reator em operação em uma planta industrial, provido da instrumentação necessária para esta investigação. Os dados obtidos correspondem ao período de operação compreendido entre abril e junho de 2014;
- O reator opera em regime trickle. Com o uso de correlações consolidadas disponíveis na literatura e informações de processo do reator industrial, foi possível garantir que o reator estava operando em regime trickle, condição que permite máxima área de contato entre os reagentes e o catalisador;
- Utilização de modelos que descrevem a cinética das reações envolvidas que são aplicáveis a reatores trickle bed co-corrente, onde as fases gasosa e líquida escoam no mesmo sentido, descendente;
- A faixa de variação das variáveis manipuláveis foi limitada aos valores típicos industriais. Uma vez que esta investigação usa dados de um reator industrial e tem como objetivo a otimização dos sistemas industriais de hidrogenação seletiva de MAPD, as faixas a serem exploradas para as variáveis manipuláveis encontram-se dentro da “janela operacional” típica de uma planta industrial;
- As propriedades dos fluidos, tanto da fase gasosa quanto da fase líquida, notadamente viscosidade dinâmica, densidade, tensão superficial, capacidade calorífica e condutividade térmica, foram definidas usando-se dados da literatura ou, na falta destes, foram utilizados modelos termodinâmicos para prever estas propriedades nas condições de temperatura e pressão definidas pela simulação ou medidas no reator industrial;

- As partículas de catalisador foram consideradas perfeitamente esféricas. De fato, as partículas do catalisador utilizado têm a forma comumente denominada *pearl shape* (formato de pérola), mas foi assumido serem estas partículas perfeitamente esféricas, embora a fração de vazios do leito tenha sido determinada através de ensaios laboratoriais;
- A atividade catalítica foi considerada radialmente invariante no leito, ou seja, a atividade do catalisador é constante espacialmente em uma mesma cota do leito, isto é, a altura do leito em relação ao topo. Por outro lado, a fração de vazios e a densidade bulk do leito catalítico foram consideradas homogênea em todo o leito, caracterizando, assim, um leito isotrópico. A fração de vazios do leito catalítico do reator real pode variar ao longo do leito em função da formação e deposição de *green oil* que posteriormente pode se transformar em coque. Porém, uma vez que foram utilizados dados de um leito com campanha relativamente curta (150 dias) e em início de vida útil (primeiros dois anos de operação), este efeito foi considerado não significativo, o que pode ser corroborado pela invariância do diferencial de pressão do leito ao longo da campanha;
- Ausência de contaminantes que afetem a atividade do catalisador. Há diversas substâncias que podem reduzir a atividade do catalisador (tais como compostos oxigenados, metais pesados, nitrogenados, metais alcalinos, compostos sulfurados etc). Baseado nas características do processo e no histórico de desempenho do leito catalítico, foi assumido que não há presença de compostos inibidores da atividade catalítica em concentrações significativas na alimentação do reator. Isto é plausível, principalmente devido às características do processo (*front end demethanizer*). Um eventual contaminante teria que ser retido pela torre de lavagem cáustica, pelo leito adsorvente de umidade (alumina), congelado na área criogênica ou retirado pelo fundo da torre depropanizadora antes de ser alimentado ao reator de hidrogenação seletiva de MAPD;
- Foi assumido que o isolamento térmico do reator é perfeito, com isto, a transferência de energia térmica através das paredes do reator foi desprezada, considerando, desta forma, que o reator é adiabático, ou seja, sem troca de energia térmica por condução pelas paredes, de forma que todo o calor liberado pela reação exotérmica de hidrogenação foi utilizado para aquecer o fluido que escoava pelo leito catalítico, o que é razoável, uma vez que a máxima temperatura de operação é inferior a 50°C;
- Este estudo considerou que a vazão de alimentação do reator trickle bed, constituída por uma mistura bifásica de hidrocarbonetos com três átomos de carbono e hidrogênio, está em equilíbrio líquido-vapor e a vazão total de alimentação é igualmente distribuída pelos orifícios do dispositivo existente no reator para prover uma distribuição relativamente uniforme da vazão sobre o leito catalítico (distribuidor do tipo “chaminé”);

- Foi assumido que a taxa global de reação do sistema em estudo não é limitada pelas restrições de transporte de massa, energia e quantidade de movimento, refletindo a cinética intrínseca das reações. Esta assunção é sustentada na análise da evolução da conversão do MAPD ao longo da campanha, durante a qual concentração de sítios catalíticos ativos é reduzida.

Com relação ao sistema de unidades métricas empregado neste trabalho, foi dada prioridade ao Sistema Internacional (SI). Eventuais exceções foram feitas para algumas medidas realizadas por equipamentos industriais, em especial aquelas relativas a concentração, para as quais se utilizou ppm, e pressão, para as quais se utilizou kgf/cm²g.

3.2 Características do Reator Trickle Bed Utilizado nesta Investigação

O sistema objeto desta investigação é o processo de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida, atualmente em operação em uma unidade industrial de pirólise de nafta, cujo processo de separação é do tipo *front end demethanizer*. Esta parte do processo industrial é responsável pelo abatimento do MAPD, etapa fundamental para especificação do propeno grau polímero.

O cerne deste sistema é o reator catalítico, operando em regime trickle, que hidrogena seletivamente o MAPD, em detrimento do propeno. A alimentação deste reator é proveniente do topo da torre de destilação despropanizadora. No caso do sistema estudado, a reação de hidrogenação ocorre em duas etapas, sendo que há um interresfriador entre estes dois reatores. Este modelo de sistema reacional foi criado pelo IFP, em substituição ao tradicional reator em fase gasosa.

Como o processo de separação a frio desta planta petroquímica é do tipo *front end demethanizer*, a carga da torre despropanizadora é constituída basicamente por hidrocarbonetos com número de carbonos variando entre três e cinco. A torre despropanizadora fraciona esta mistura de hidrocarbonetos, retirando pelo topo uma mistura contendo compostos com três átomos de carbono (propeno, metil acetileno, propadieno e propano). Butano, butenos e butadienos são contaminantes nesta fração retirada pelo topo da torre, cuja totalização tipicamente não excede 5000 ppmV (FALQI, 2009).

O hidrogênio suprido ao reator estudado é isento de CO e tem pureza superior a 99,9 %vol, resultado de sua purificação em uma unidade de adsorção (PSA, *Pressure Switch Adsorption*), no qual os contaminantes do hidrogênio produzido pela planta, em especial o CO, são separados do hidrogênio por adsorção seletiva.

Devido à conhecida dificuldade de *scale up* para reatores trickle bed, reportada por inúmeros autores (ATTA; ROY; NIGAM, 2007; LOPES; QUINTA-FERREIRA, 2009a; RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011), decorrente da influência dos efeitos de transporte de massa, quantidade de movimento e calor em um escoamento bifásico e de eventuais efeitos de parede sobre o regime de escoamento (baixa razão entre o diâmetro do leito e o diâmetro das partículas de catalisador), decidiu-se utilizar os dados operacionais de um reator industrial de hidrogenação seletiva de MAPD, atualmente em operação em uma planta de pirólise de nafta.

Neste reator industrial a alimentação, contendo a fração líquida de compostos com três átomos de carbono e a fração gasosa, composta basicamente por hidrogênio, é introduzida no reator pelo topo, de modo que ambas as fases escoam em sentido descendente pelo leito catalítico, sendo portanto um reator trickle bed co-corrente.

O sistema reacional utilizado para hidrogenar o MAPD é composto por dois reatores, sendo que o primeiro deles reduz o teor de MAPD para valores que variam de 0 a 5000 ppmW, a depender do estágio da campanha. Este é o reator cujos dados operacionais foram utilizados nesta investigação. Há ainda um segundo reator, em série com o primeiro, que garante a redução do teor de MAPD para valores inferiores ao limite de especificação.

O reator estudado possui um sistema de distribuição de alimentação, composto por um bocal direcionador de fluxo e um “prato chaminé”, dispositivos utilizados para distribuição da mistura reacional sobre o leito catalítico, fundamental para um reator trickle bed.

Com a utilização de placas de orifício, são realizadas as medições de vazão de carga líquida fresca, vazão de reciclo e vazão de hidrogênio. Além disso, é analisado a cada 3 minutos, via cromatografia gasosa com detector FID (Detector de Ionização de Chama, do inglês *Flame Ionization Detector*), os teores de MA, PD, propeno e propano na carga fresca e saída do reator. A incerteza dos valores das composições de entrada e saída do reator via cromatografia gasosa foi aferida pela análise estatística dos dados de composição de padrões comerciais, obtidas pelas análises cromatográficas realizadas dez vezes seguidas, cujos resultados encontram-se na seção 4.5.

As temperaturas são medidas na linha de alimentação do reator, na saída do reator, no reciclo e em diversos pontos no interior do leito catalítico. A pressão de alimentação e o diferencial de pressão do reator também são monitorados.

Apesar de o tempo de medição das variáveis de processo ser inferior a 1 s (com exceção dos analisadores de composição, que têm tempo de medição de 3 minutos), todas estas informações são registradas a cada minuto na base de dados do Sistema Descentralizado de Controle Digital (SDCD).

O vaso deste reator é construído em aço carbono, está em operação por 22 anos e é submetido a inspeções legais regulares conforme norma brasileira específica. O reator está isolado termicamente por uma camada de fibra cerâmica de 15 cm, minimizando a troca de energia da mistura reacional com o ambiente externo.

3.3 Caracterização do Meio Poroso e do Reator Industrial

Nos ensaios conduzidos em laboratório para caracterização do meio poroso do reator trickle bed foram utilizadas amostras virgens (material que ainda não esteve em operação) do catalisador instalado no reator industrial.

3.3.1 Características texturais do catalisador

Na Figura 3.2 são apresentadas amostras dos peletes do catalisador referido.

Figura 3.2: Partículas do catalisador que compõem o meio poroso, comparativamente a uma escala graduada em milímetros.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

O catalisador utilizado no reator industrial é produzido por um fabricante líder de mercado nesta aplicação, tendo o paládio como metal ativo, finamente disperso em esferas de alumina de alta pureza. Por razão de sigilo tecnológico, não será informado o nome do fabricante deste catalisador.

O teor de paládio, em massa, informado pelo boletim técnico do fabricante foi 0,30 %.

Da amostra de catalisador virgem recebida (2,0 L) foram coletadas aleatoriamente 25 partículas e realizadas as medições de seus diâmetros, utilizando-se um paquímetro.

As mais importantes características para a análise da fluidodinâmica neste leito são a densidade bulk, a fração de vazios e a permeabilidade.

A densidade bulk (também conhecida como densidade aparente) do leito também foi medida em laboratório através da divisão da massa do leito catalítico (massa de um recipiente contendo um volume conhecido de leito catalítico subtraída da massa do mesmo recipiente sem o leito catalítico) pelo volume conhecido do material contido no recipiente. Com isto, foi possível também determinar a fração de vazios do leito catalítico (γ) a partir da Equação (3.1), uma vez conhecida a densidade do material constituinte da partícula.

$$\gamma = 1 - \frac{\rho_{leito}}{\rho_{particula}}, \quad (3.1)$$

O material das partículas que constituem o leito catalítico é predominantemente alumina de alta pureza. Porém, como não são conhecidos os efeitos de eventuais poros intra-partícula, nem se pode calcular o efeito do metal ativo (mesmo com concentração de 0,3% em massa), decidiu-se determinar experimentalmente a fração de vazios do leito.

Desta forma, foi medida a massa de fluido necessário para saturar completamente um béquer com um volume conhecido de leito catalítico, já pré-molhado. Conhecendo-se a densidade do fluido, foi possível calcular a fração de vazios deste leito. Este ensaio foi realizado com uma quantidade de catalisador grande o suficiente para garantir que não havia influência de escala (razão entre o diâmetro do leito e o diâmetro da partícula do catalisador superior a 25).

Na simulação computacional, foi considerado que as propriedades do meio poroso acima discutidas são uniformes ao longo do leito catalítico, tanto axialmente quanto radialmente, e invariantes com o tempo, não sofrendo alterações com eventuais formação e deposição de coque ou outros oligômeros.

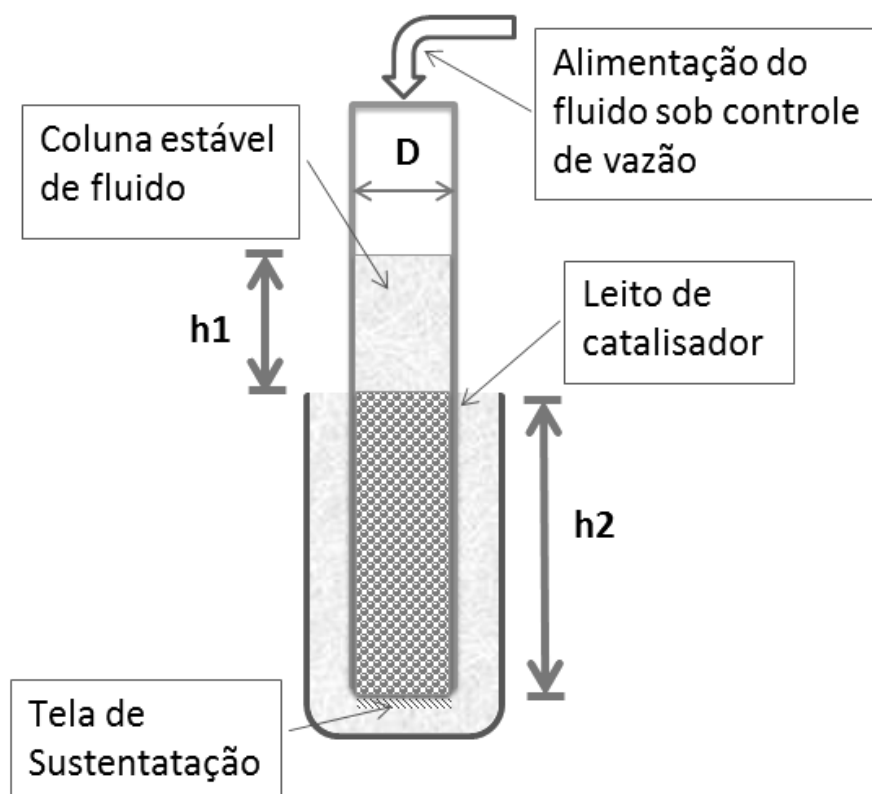
3.3.2 Determinação da permeabilidade do meio poroso

A permeabilidade do leito, parâmetro necessário para a aplicação da equação de Darcy, foi determinada através de experimentos que usou o aparato descrito esquematicamente na Figura 3.3.

Visando a obtenção do valor da permeabilidade deste meio poroso, foi medida a vazão do fluido para leito com o uso de um rotâmetro. Esta vazão deve ser aquela necessária para, no estado estacionário, proporcionar uma altura estável **h1** de coluna de fluido ao passar pelo leito catalítico. Esta é uma medida do diferencial de pressão no leito para esta dada vazão de fluido percolando por ele. Estes ensaios foram repetidos para diversos valores de

h_1 (variando de 0,027 m a 0,198 m). A viscosidade dinâmica e massa específica utilizadas nos cálculos corresponderam à temperatura do fluido medida durante a realização do experimento. Este aparato experimental está simplificado representado na Figura 3.3, onde h_2 é a altura do meio poroso e D é o diâmetro deste leito (que neste experimento é cilíndrico). De posse destes dados, foi calculada a permeabilidade do leito usando lei de Darcy, expressa pela Equação (2.24) (QUADRO et al., 2015). O cilindro utilizado para reter o leito catalítico é feito de vidro transparente e possui uma graduação de altura em milímetros.

Figura 3.3: Diagrama simplificado do aparato utilizado para medição da permeabilidade do leito.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Na Tabela 3.1 estão registradas as informações referentes às propriedades do fluido empregado no experimento (água desmineralizada) e geometria básica do leito catalítico laboratorial.

Um dos cuidados que se teve foi garantir que a razão entre o diâmetro do leito e o diâmetro das partículas seja grande o suficiente para prevenir a ocorrência de efeito de parede no escoamento do fluido, o que poderia comprometer a medida da permeabilidade por escoamento preferencial na região próxima às paredes (PEREGO; PERATELLO, 1999). Neste experimento, estava razão foi maior que 25.

Tabela 3.1: Valores das medições realizadas nos ensaios experimentais de permeabilidade e resultados dos cálculos.

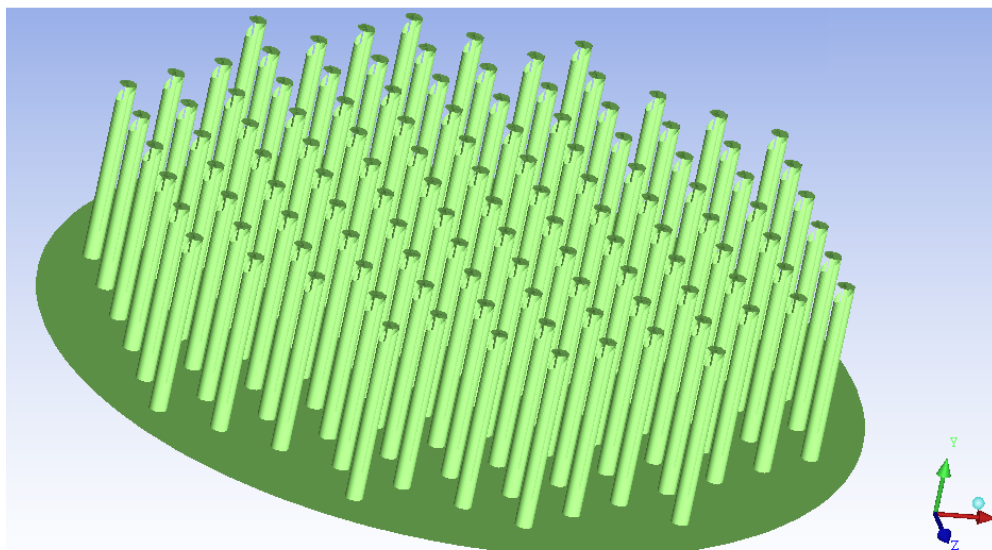
Parâmetro	Valor
Temperatura da água	26,0 °C
Massa específica da água	999,60 kg/m ³
Viscosidade dinâmica da água	0,00095 kg.m ⁻¹ .s ⁻¹
Área da secção reta do leito	0,00694 m ²
Altura do leito poroso (h ₂)	0,228 m
Diâmetro do leito poroso (D)	0,094 m

Além disso, foi feito o pré-molhamento do leito através da passagem de fluido pelo meio poroso por tempo suficiente para garantir que todos os poros e espaços vazios estão saturados com o fluido. Por esta razão, estabelecida uma vazão de fluido, a altura **h₁**, para ser considerada uma informação válida para o cálculo da permeabilidade, foi estabelecido como critério que esta vazão permaneça estável pelo período mínimo de 15 minutos.

3.3.3 Características geométricas do reator

As características geométricas do reator industrial foram transportadas para a simulação CFD, em especial o distribuidor de alimentação e dispositivo quebra-vórtex da saída. Um fator importante para o reator trickle bed é a distribuição da vazão sobre o leito. No caso específico deste reator, há um distribuidor da mistura bifásica sobre o leito (distribuidor tipo chaminé, do inglês *chimney tray*) ilustrado na Figura 3.4. A função deste distribuidor é homogeneizar, em certa medida, a distribuição da vazão sobre o leito catalítico.

Figura 3.4: Distribuidor de carga bifásica sobre o leito catalítico.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Apesar de ser adequado para os propósitos industriais, este distribuidor não fornece uma distribuição perfeita do escoamento através do leito catalítico. CFD pode identificar os efeitos desta não idealidade na uniformidade da vazão na região de topo do leito sobre a conversão dos reagentes, isto é importante para garantir a representatividade do modelo cinético obtido.

De modo a otimizar o tempo necessário para as simulações e minimizar a possibilidade de falhas na geração de malhas (comum em geometrias muito complexas, mesmo para malhas não estruturadas), foi assumido que a vazão da mistura reacional está uniformemente distribuída entre as chaminés do distribuidor, ou seja, as vazões de cada chaminé são iguais entre si. O líquido acumulado neste distribuidor verte pelas 118 chaminés de 300 mm de altura e 27,75 mm de diâmetro, distribuídas em uma área de $1,327 m^2$, por onde também passa a fase gasosa. Uma vez que o diâmetro e altura de todas as chaminés são iguais e a base deste distribuidor não apresenta desnível, as vazões de líquido e vapor por cada uma das chaminés tendem a ser muito próximas.

3.4 Variáveis Monitoradas e Manipuladas e Janela Operacional Explorada

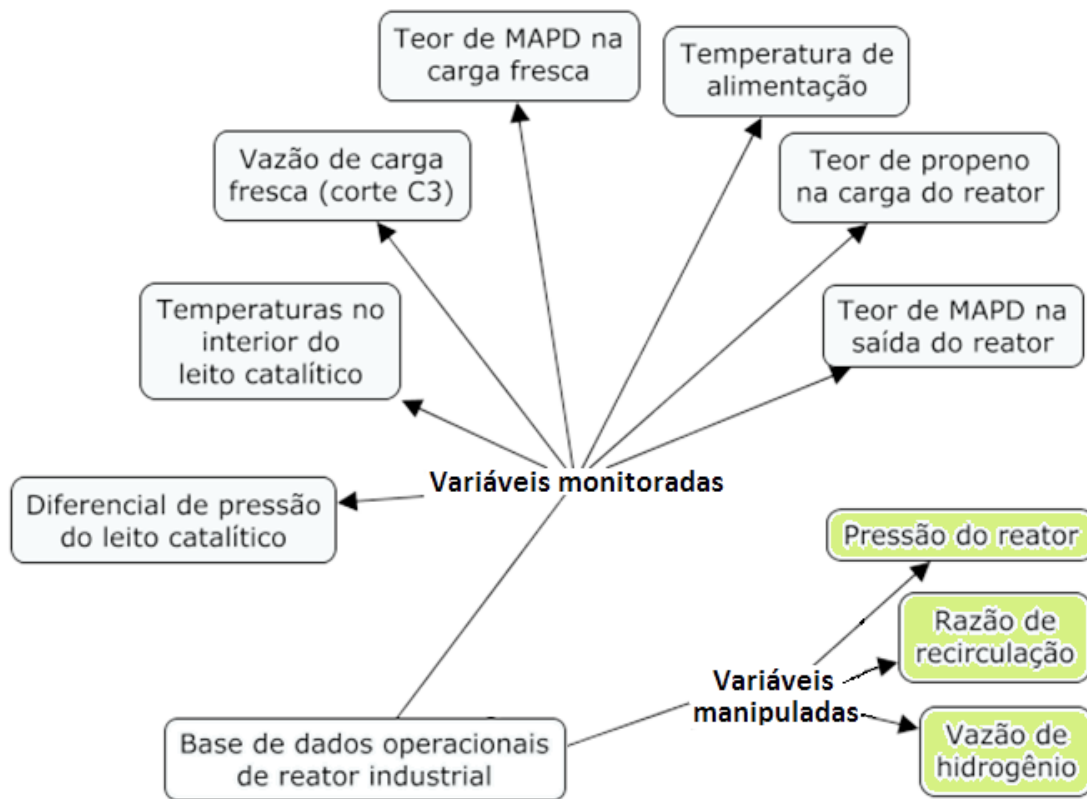
As variáveis de processo manipuladas e monitoradas do reator trickle bed de hidrogenação seletiva de MAPD estão presentes na Figura 3.5, estas variáveis atuam conjuntamente influenciando nos valores das variáveis controladas do sistema, que são os teores de metil acetileno, propadieno e propano na saída do reator, que também são monitoradas e devem motivar o operador a atuar nas variáveis manipuladas.

É possível observar que são poucas as variáveis manipuláveis deste reator (destacadas em verde na Figura 3.5). Considerando que a margem de manobra para a pressão do reator é pequena, já que o reator tem sua pressão equalizada com a torre despropanizadora e com a torre fracionadora de propeno, resta somente a razão de recirculação e a vazão de hidrogênio. Isto ilustra a importância de um projeto adequado às condições de operação (RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011)

Inicialmente, os dados experimentais, obtidos a partir da base de dados operacionais do reator industrial, foram analisados criticamente quanto à sua consistência (balanço material e balanço de espécies) e selecionados subconjuntos de dados adequados para a modelagem computacional. Estes dados representam momentos de estabilidade do reator. Para tanto, foram considerados para esta investigação somente os dados contidos num período de estabilidade mínima, caracterizado pelo atendimento aos critérios estatísticos que serão explanados adiante.

Além disso, estes dados estão contidos na “janela operacional” (definida pela faixa de oscilação típica das variáveis do reator em estudo) proposta por esta investigação. Os limites desta “janela operacional” para cada variável estão disponibilizados na Tabela 3.2.

Figura 3.5: Variáveis de processo monitoradas e manipuladas (destacadas em verde) do reator estudado.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Foram utilizados somente os dados experimentais nos quais os teores de MAPD na saída do reator forem diferentes de zero. Devido à atividade bastante alta do catalisador novo ou recém-regenerado, o teor de MAPD na saída deste reator é normalmente nulo nos primeiros meses da campanha.

O fato de a hidrogenação seletiva de MAPD neste sistema reacional ocorrer em dois reatores em série, como ilustrado na Figura 2.8, é interessante para este estudo. Se a eliminação do MAPD ocorresse completamente ao longo do primeiro reator, a modelagem teria uma dificuldade adicional, já que o MAPD poderia ter sido completamente hidrogenado em qualquer ponto ao longo do leito catalítico, onde não é possível medir as concentrações dos componentes da mistura reacional e portanto haveria múltiplas soluções para o conjunto de parâmetros que satisfizesse ao sistema de equações.

Tabela 3.2: Faixa de variação planejada das variáveis monitoradas e manipuladas do reator de hidrogenação seletiva de MAPD.

Variável	Valor inferior	Valor superior	Unidade
Vazão de carga fresca:	30.000	38.000	kg/h
Vazão de reciclo:	42.000	45.000	kg/h
Teor de MA na carga fresca:	3,00	3,50	%vol
Teor de PD na carga fresca:	2,00	2,50	%vol
Teor de Propano na carga fresca:	3,00	3,70	%vol
Vazão de Hidrogênio alimentado:	85,0	120,0	kg/h
Temperatura de carga:	26,0	30,0	°C
Teor de MA na saída:	121	2288	ppmV
Teor de PD na saída:	441	2189	ppmV
Teor de Propano na saída:	4,00	5,30	%vol
Diferencial de pressão do leito:	0,30 (29,4)	0,42 (41,2)	kgf/cm ² (kPa)
Pressão na saída do leito:	19,50 (2014)	19,80 (2043)	kgf/cm ² g(kPa)
Temperaturas ao longo do leito:	25,0	52,0	°C
Razão das vazões de H_2 /carga:	0,00260	0,00320	kg/kg
Razão reciclo/carga fresca:	1,20	1,50	kg/kg

Fonte: Base de dados operacionais da planta industrial.

Por esta razão, somente foram utilizados dados operacionais do primeiro reator industrial para hidrogenação de MAPD e a partir do momento da campanha em que tanto o teor de MA quanto o de PD na saída do reator estavam acima de 100 ppmV, o que normalmente não ocorre nos primeiros meses de operação do leito catalítico após sua regeneração, devido à sua alta atividade catalítica.

3.4.1 Incertezas das medidas das variáveis monitoradas e manipuladas

As medidas de vazão, temperatura e pressão são realizadas por elementos primários (sensores locais) que geram um sinal na faixa de 4 a 20 mA, em função da variação da variável de processo. Este sinal é enviado para o SDCD (Sistema Digital de Controle Distribuído), onde é convertido para as unidades de engenharia correspondentes e então disponibilizados para a grupo de operação da planta, utilizados em eventuais controle automáticos e armazenado na base de dados de processo.

Estes instrumentos são calibrados para enviar um sinal de 4 mA quando a variável de processo está no valor inferior da faixa considerada para a variável de processo. De forma análoga, eles são calibrados para enviar um sinal de 20 mA quando a variável de processo está no valor superior da faixa considerada para a variável de processo. Dentro desta faixa, que não deve ser muito grande, o sinal gerado pelo instrumento guarda uma relação linear com o valor da variável de processo.

Baseado em informações dos fabricantes destes instrumentos, é esperado um desvio máximo de +/- 1% do sinal de corrente, ou seja, 0,16 mA, ou ainda 1 % da faixa da variável de processo para a qual o instrumento foi calibrado. Assim, sendo, estão compilados na Tabela 3.3 as incertezas e as faixas de variação das variáveis de processo do sistema de hidrogenação seletiva de MAPD para as quais foram calibrados os instrumentos de medição de temperatura, pressão e vazão.

Tabela 3.3: Faixas de variação das variáveis de processo do sistema de hidrogenação seletiva de MAPD para as quais foram calibrados os instrumentos de medição de temperatura, pressão e vazão e suas incertezas correspondentemente.

Variável	Faixa de variação	Incerteza	Unidade
Vazão de carga fresca:	20.000 a 45.000	+/- 250	kg/h
Vazão de reciclo:	30.000 a 55.000	+/- 250	kg/h
Vazão de Hidrogênio:	30,0 a 150,0	+/- 1,2	kg/h
Temperatura de carga:	20,0 a 50,0	+/- 0,3	°C
Temperaturas do leito:	20,0 a 60,0	+/- 0,4	°C
Diferencial de pressão:	0,1 (9,8) a 0,70 (68,6)	+/- 0,01 (0,98)	kgf/cm ² (kPa)
Pressão na saída do leito:	15,0 (1,55) a 25,0 (2,58)	+/- 0,1 (0,01)	kgf/cm ² (MPa)

Fonte: Base de dados operacionais da planta industrial.

Com relação aos analisadores de composição de alimentação e saída do reator, a medida de suas incertezas foi obtida através de um procedimento específico, cujos detalhes e resultados estão descritos nas seções 4.5, baseando-se na análise estatística dos erros de diversas medidas de concentrações de padrões comerciais.

3.5 Pré-Tratamento dos Dados de Operacionais

Na base de dados operacionais da planta industrial estão armazenados anos de informações de processo, relativos aos instrumentos que monitoram e controlam as variáveis da planta industrial. Os valores das variáveis monitoradas e manipuladas de toda a planta são registrados, em geral, a cada minuto, com exceção dos analisadores *on line*, que têm tempo de análise definido pelo método cromatográfico (tipicamente em torno de 3 minutos). Visando a utilização das informações das variáveis de processo do sistema de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida, fez-se necessário realizar um tratamento dos dados obtidos desta base, seja para identificar momentos não transientes do sistema, seja para calcular os valores das variáveis alimentadas à simulação CFD.

Cada simulação deve retratar o sistema em um determinado momento da sua campanha, de forma pseudo estacionária, já que os termos referentes à variação no tempo nas equações de Navier-Stokes não estão sendo consideradas, embora as equações de taxa de reação sejam função do tempo de campanha do leito (devido ao termo referente à redução da atividade catalítica ao longo da campanha). Assim sendo, é importante que

os dados operacionais empregados nas simulações representem estados estacionários do sistema, sendo necessário, portanto, garantir que os dados não provenham de momentos de alteração nas condições do sistema, por exemplo, variação de vazão de carga, variação no teor de MAPD na carga ou na saída, variação na vazão de hidrogênio etc. Além disso, é necessário que os dados operacionais coletados para cada simulação sejam em número suficiente e medidos ao longo de um intervalo de tempo suficientemente grande para garantir a sua representatividade.

A metodologia utilizada consistiu em coletar, pelo menos, quatro valores consecutivos das variáveis medidas a cada 30 minutos. Porém estes dados, analisados estatisticamente, somente foram considerados para este estudo se o valor do desvio padrão (σ) do conjunto de medidas de cada variável for menor ou igual a 2 % do valor médio desta variável no período, como mostrado na Equação (3.2). As avaliações estatísticas foram realizadas com a utilização do *software* Minitab.

$$\psi = \frac{\sigma}{\bar{x}} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k [x_i - \bar{x}]^2}{n - 1}}}{\bar{x}} \leq 0,02 \quad (3.2)$$

Nesta equação, \bar{x} representa o valor médio das n medidas da variável x . A razão entre o desvio padrão e o seu valor médio é chamada aqui de desvio padrão normalizado (ψ). Considerando a hipótese de distribuição normal do dados (verificada), esta condição estatística significa que 68 % dos dados da amostra que atende a esta condição tem um afastamento do valor médio menor ou igual a 2 %.

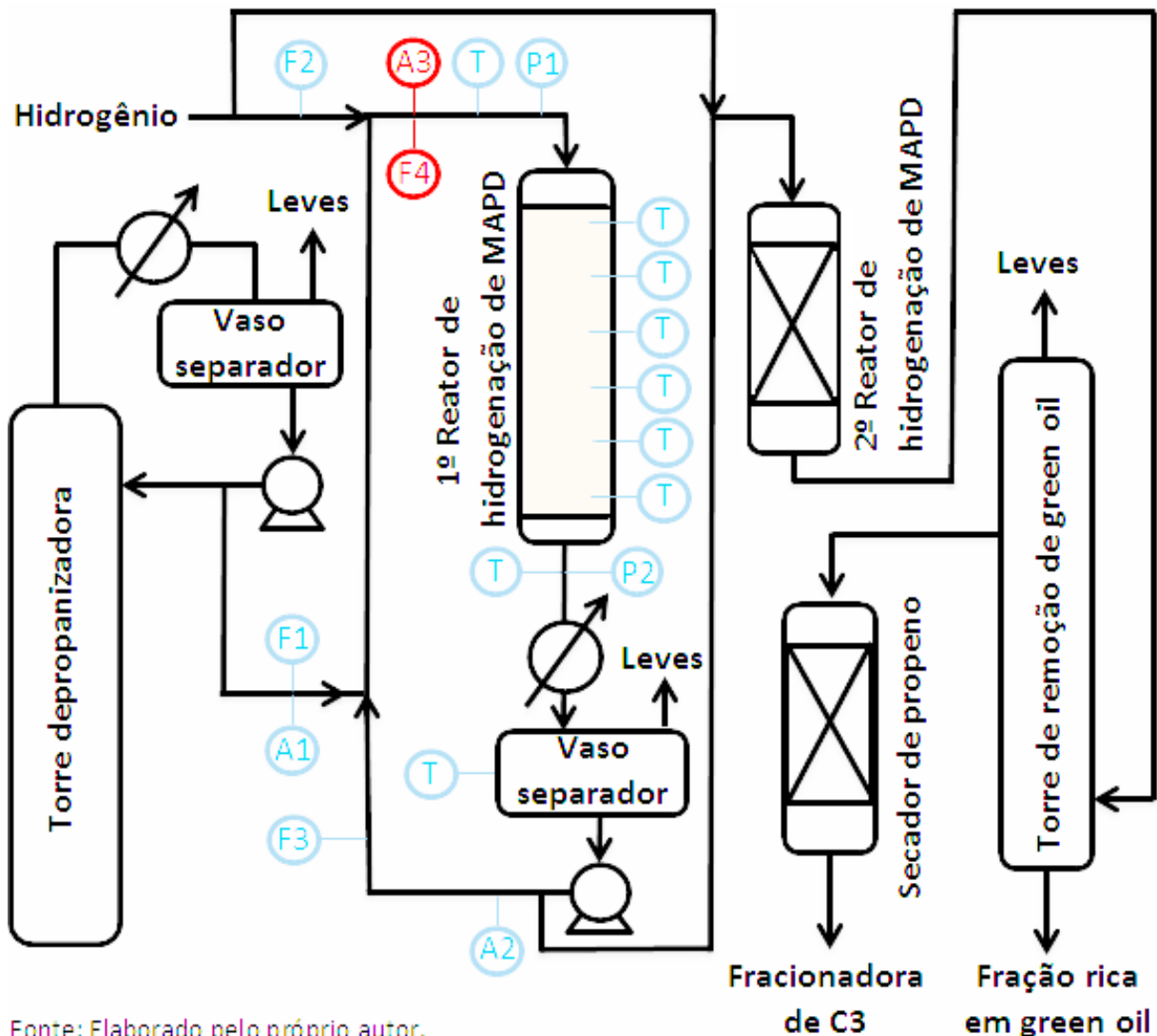
Adicionalmente, somente foram considerados os dados a partir do momento da campanha do leito catalítico no qual o teor de MA e PD na saída do reator estiveram acima de 100 ppmV. Esta restrição tem como objetivo facilitar a resolução das equações de Navier-Stokes pela simulação CFD. Colocar como solução para as equações diferenciais um teor nulo de um destes componentes na saída do reator poderia levar a múltiplas soluções, uma vez que assim o MAPD poderia ter sido completamente hidrogenado em qualquer ponto do leito. Além disso, este cuidado ajuda a garantir que a conversão dos reagentes no reator seja limitada pela cinética de reação e não por restrições de transporte, conforme será explanado nas seções 3.6 e 4.4.

Após a definição dos dados operacionais que seriam utilizados, baseado nos critérios estatísticos apresentados, seguiu-se a determinação do conjunto de informações alimentado à simulação CFD. Os dados operacionais não estão prontos para serem utilizados diretamente como entrada da simulação do reator de hidrogenação seletiva de MAPD. O domínio da simulação é o reator, desta forma, deve ser informado à simulação a vazão

mássica de cada uma das fases alimentadas ao reator bem como a composição de cada uma destas fases, da mesma forma que a temperatura e a pressão na entrada do reator. Porém, não há medição da vazão mássica de cada uma das fases alimentadas ao reator nem da composição de cada uma destas fases.

Na Figura 3.6 são apresentadas em azul as variáveis medidas e o ponto do processo no qual elas são medidas. Neste diagrama simplificado de processo, F representa uma medição de vazão, T indica uma medição de temperatura, P é uma medição de pressão e A indica um analisador de composição. Em vermelho estão destacados os dados que devem ser alimentados à simulação e que não são medidos pelos instrumentos da planta, são eles F4 e A3, representando respectivamente as vazões de cada fase alimentada ao reator e a composição de cada uma destas fases.

Figura 3.6: Diagrama simplificado de processo do sistema de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida, ilustrando as variáveis medidas (em azul) e as variáveis requeridas pela simulação não medidas na planta (em vermelho).

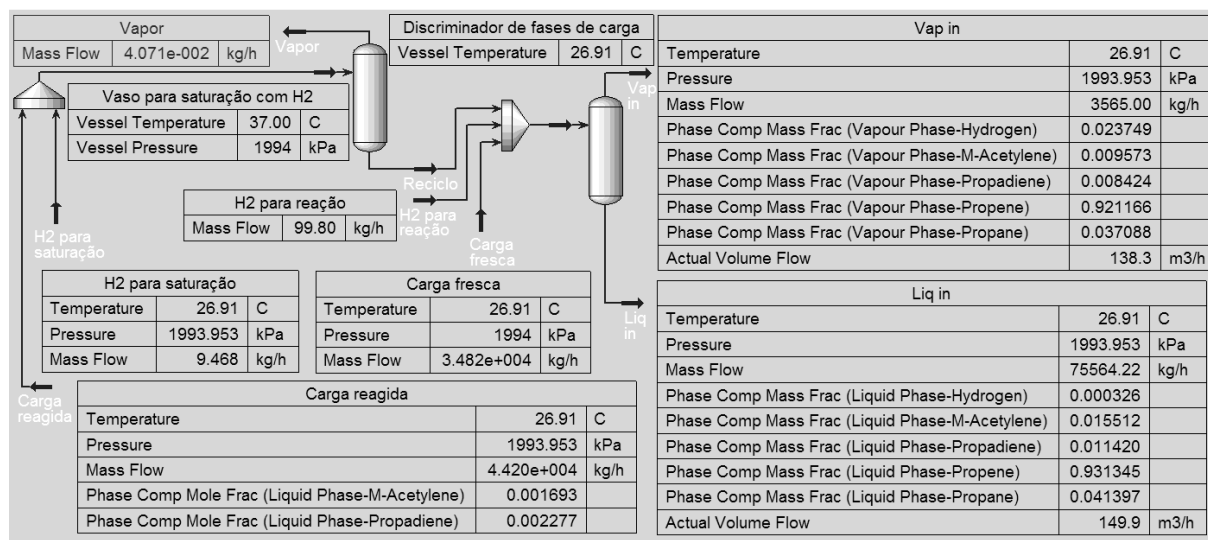


Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

A metodologia empregada para a determinação da vazão e composição de cada fase alimentada ao reator consistiu na utilização do *software* Aspen Hysys. Esta simulação foi feita no modo estacionário, utilizando as correlações de equilíbrio líquido-vapor de Soave-Redlich-Kwong (SRK).

Para ilustrar esquematicamente o diagrama de processo configurado para esta simulação é apresentada na Figura 3.7 uma tela capturada do PFD (diagrama de fluxo de processo, do inglês *Process Flow Diagram*) com as informações de saída desta simulação realizada no software Hysys.

Figura 3.7: Tela capturada com as informações de saída da simulação para determinação das vazões e composições das fases alimentadas ao reator de hidrogenação de MAPD, desenvolvida no software Aspen Hysys, usando a equação de estado de SRK).

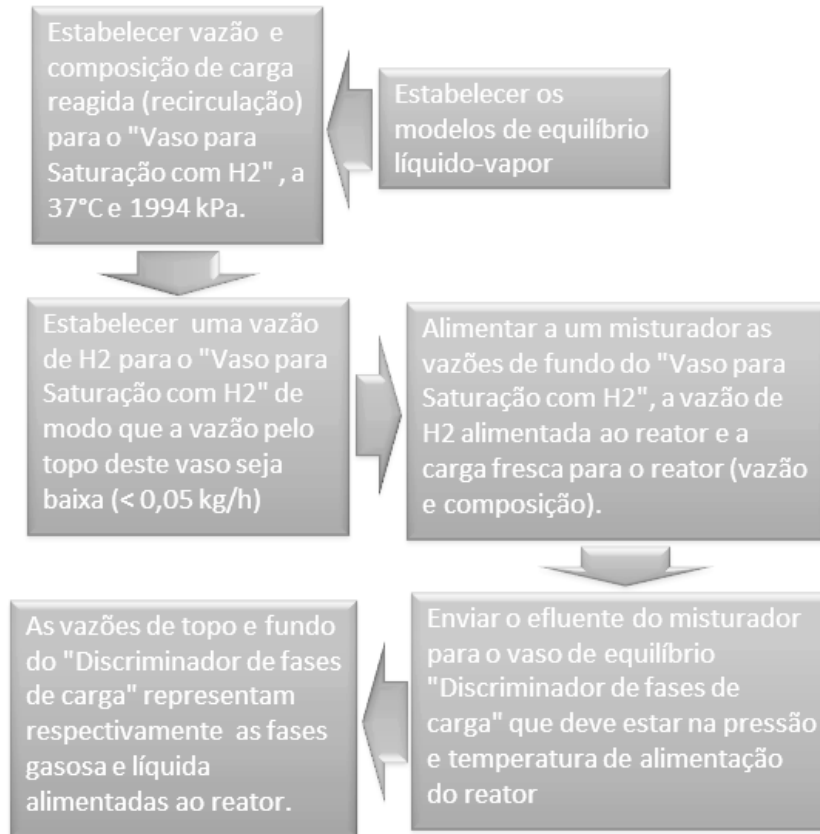


Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Esta simulação consiste de um vaso de equilíbrio (Vaso para saturação com H₂) onde a vazão de reciclo do reator (cuja composição, temperatura e vazão são medidas) é saturada com hidrogênio, desempenhando a função do vaso saturador do efluente do reator com hidrogênio e operando em estado estacionário. A vazão de fundo deste vaso de equilíbrio é misturada com a carga fresca e com a vazão de hidrogênio alimentadas ao reator, cujas vazões mássicas e composições também são conhecidas. A temperatura e pressão do segundo vaso de equilíbrio (Vaso discriminador de fases de carga) são aquelas medidas na entrada do reator. A retirada de topo deste vaso (Vap in) representa a fase vapor alimentada ao reator, fornecendo informações sobre sua vazão mássica, composição, temperatura e pressão. A retirada de fundo deste vaso (Liq in) representa a fase líquida também alimentada ao reator, fornecendo informações sobre sua vazão mássica, composição, temperatura e pressão. Ao contrário do vaso para saturação com H₂, este segundo vaso de equilíbrio de fato não existe na planta industrial, mas é empregado nesta simulação apenas para se obter as informações necessárias sobre cada fase alimentada ao reator.

A metodologia descrita acima, e empregada para determinação das condições de processo na alimentação do reator trickle bed em estudo, está esquematicamente representada na Figura 3.8.

Figura 3.8: Metodologia empregada para determinação das vazões e composições das fases alimentadas ao reator trickle bed.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

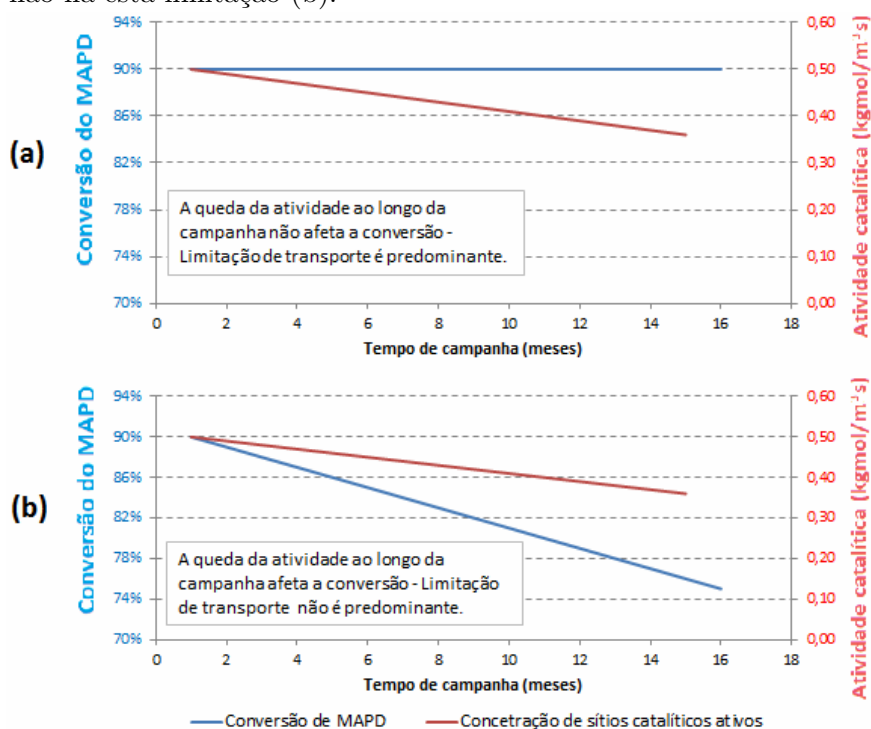
O processo descrito na Figura 3.8 deve ser repetido a cada iteração do algoritmo de simulação do reator, quando somente a composição da carga fresca é conhecida, uma vez que a composição de saída do reator (e portanto também da vazão de recirculação) é alterada.

3.6 Restrições Experimentais e Limitações de Transporte de Massa

Seguindo uma metodologia baseada no teste de Madon-Boudart (SINGH; VANNICE, 2001), foram analisados os dados de processo ao longo de uma determinada campanha de modo a identificar eventuais limitações de transporte. Esta abordagem está detalhada na seção 2.3.

Como já dito, somente foram utilizados dados operacionais da campanha do leito a partir do momento em que tanto o teor de MA quanto o de PD na saída do reator era superior a 100 ppmW e apresenta tendência de subida. Esta condição operacional sugere que o processo de desativação catalítica, que ocorre naturalmente ao longo da campanha do leito, está limitando a conversão global. Este comportamento está ilustrado na Figura 3.9, na qual temos representada a situação em que, para as mesmas condições operacionais (vazão, temperatura, pressão e concentrações de alimentação), a queda natural da atividade catalítica do leito não impacta na redução da conversão do MAPD (a) e também o cenário no qual a esta redução da atividade catalítica do leito resulta em conversões de MAPD decrescentes ao longo do tempo (b).

Figura 3.9: Representação esquemática do comportamento da conversão de MAPD ao longo do processo de desativação catalítica quando a conversão global é limitada por efeitos de transporte (a) e quando não há esta limitação (b).



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Esta abordagem foi necessária porque não é possível desativar proposadamente o catalisador industrial para tornar a cinética intrínseca a etapa limitante da macro-cinética,

Industrialmente, esta desativação parcial ocorre naturalmente com a formação e deposição de oligômeros (resultado da reação entre compostos olefínicos) que obstruem o acesso aos sítios catalíticos. Se a taxa global de reação guardar relação com a concentração de sítios ativos, fica evidenciado que taxa global de reação é controlada pela cinética de reação e portanto os efeitos de transporte de massa não limitam a taxa global de reação

Além disso, uma vez que são utilizados dados operacionais de um reator industrial, o pesquisador não está livre para alterar os valores das variáveis operacionais manipuladas ou controladas da planta industrial em qualquer faixa, conforme julgar necessário para os objetivos da investigação. Além do compromisso com o plano de produção, há restrições relacionadas com aspectos de segurança, especificação de produtos e otimização/restrrição de outros sistemas industriais relacionados com esta planta industrial.

3.7 Determinação da Solubilidade do Hidrogênio na Fase Líquida

Prever o teor de hidrogênio solubilizado na mistura líquida reacional é fundamental para a representatividade da simulação CFD do reator trickle bed de hidrogenação de MAPD.

Embora o modelo de equilíbrio termodinâmico de Grayson-Streed seja o mais indicado para representar este fenômeno (TORRES; De Hemptinne; MACHIN, 2013), os desvios que ele apresenta pode comprometer sua aplicação nesta investigação. Portanto, em função da importância de se conhecer com exatidão o teor de hidrogênio nesta matriz específica (fase líquida reacional) e da dificuldade dos modelos termodinâmicos para representar a concentração de equilíbrio do hidrogênio na fase líquida de hidrocarbonetos leves, foram realizados ensaios experimentais para a determinação de um modelo empírico que descreva a absorção de hidrogênio, no equilíbrio, por uma mistura de hidrocarbonetos com três átomos de carbono (propano, propeno, MA e PD).

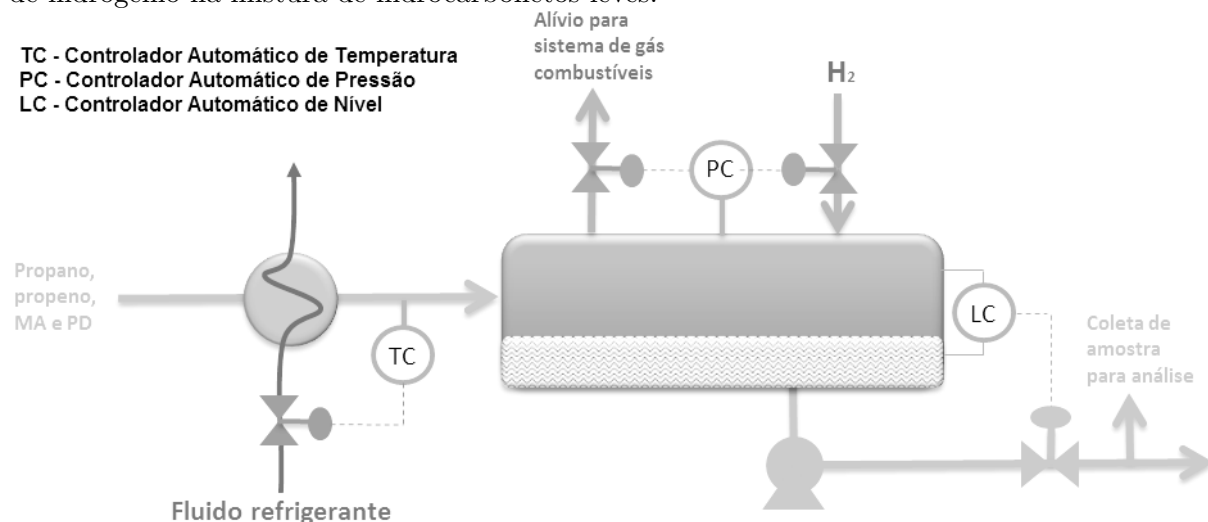
Estes ensaios foram realizados na pressão de 19,51 kgf/cm²g(2015kPa), pressão de operação do reator investigado e que apresenta pouca variação ao longo da campanha, e em temperatura variando entre 26 e 46°C. O teor de hidrogênio dissolvido na fase líquida para cada temperatura foi medido em triplicata através de cromatografia gasosa, com detector TCD (Detector de Condutividade Térmica, do inglês *Thermal Conductivity Detector*).

Na Figura 3.10 está ilustrado simplificadamente o sistema utilizado para obtenção dos dados experimentais necessários para a elaboração do modelo empírico desenvolvido especificamente para os objetivos desta investigação. O aparato experimental utilizado consiste de equipamentos industriais que operam em regime contínuo, associados ao reator de hidrogenação seletiva de MAPD. As tubulações e equipamentos deste sistema são isolados termicamente.

Neste diagrama esquemático, PC significa um instrumento que monitora e controla a pressão do sistema automaticamente, seja aliviando ou admitindo hidrogênio através do acionamento de válvulas de controle, de modo a mantê-la no valor estipulado pelo operador (*set point*). TC ilustra um instrumento que mede e controla a temperatura de hidrocarbonetos leves admitido no vaso de equilíbrio, através do acionamento de válvula de controle

que restringe ou admite água de resfriamento para o trocador de calor. LC significa um instrumento que mede e controla automaticamente o nível do vaso de equilíbrio por meio do acionamento de uma válvula de controle que drena líquido deste vaso, a jusante da qual é coletada a amostra em cilindro pressurizado para análise de sua composição em laboratório.

Figura 3.10: Esquema simplificado do processo utilizado para obtenção dos dados de solubilidade de hidrogênio na mistura de hidrocarbonetos leves.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Para garantir que o sistema encontrava-se em equilíbrio de transferência de massa entre as fases, somente foram considerados válidos os dados de análise obtidos após se constatar que os valores de pressão (em kgf/cm^2) e temperatura absoluta (em K) do sistema apresentavam variação inferior a 0,1 % durante, no mínimo, duas horas (período no qual foram coletadas informações do sistema a cada 30 minutos). Além disso, as medições de fração mássica de hidrogênio na fase líquida, medida através de cromatografia gasosa, foram feitas diversas vezes para cada temperatura de equilíbrio e somente foram considerados válidos os valores médios de três medições consecutivas com variação máxima entre os valores inferior a 1,0 %.

Este modelo empírico determina a concentração de saturação de hidrogênio a diferentes temperaturas (mas sempre à mesma pressão: $19,51 \text{ kgf/cm}^2$ (2015 kPa)) em uma mistura de hidrocarbonetos cuja composição é típica do efluente do reator de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida. Para cada temperatura, foram coletadas três amostras de 500 ml em recipientes apropriados (cilindro metálico com engate rápido) e analisado o teor de hidrogênio em laboratório através de cromatografia gasosa. Esta amostragem foi realizada conectando um dos lados do cilindro ao processo através de um engate rápido e o outro lado deste cilindro conectado, também via mangote e engate rápido, a um ponto do processo que está a baixa pressão.

3.8 Modelos de Taxa de Reação e de Desativação Adotados

Baseado em informações da literatura, um modelo fenomenológico tipo LHHW foi utilizado para descrever as taxas das reações, como representado nas Equações (2.18), (2.19) e (2.20).

Porém, a taxa de reação observada é função da atividade do catalisador, que varia devido ao acúmulo de oligômeros formados pelas reações laterais (indesejáveis) e que dificultam o acesso dos reagentes aos sítios catalíticos. Portanto, a atividade do catalisador varia em função das condições de operação, resultando em variação da atividade do catalisador ao longo do tempo de operação do leito e da posição no interior deste leito (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015). Além disso, a eventual presença de inibidores de atividade catalítica (por exemplo, metais pesados, metais alcalinos, compostos de enxofre etc) pode impactar na taxa de redução da atividade do catalisador. Isto influencia no perfil de concentrações dos reagentes e produtos ao longo do leito e também no perfil de temperatura do leito.

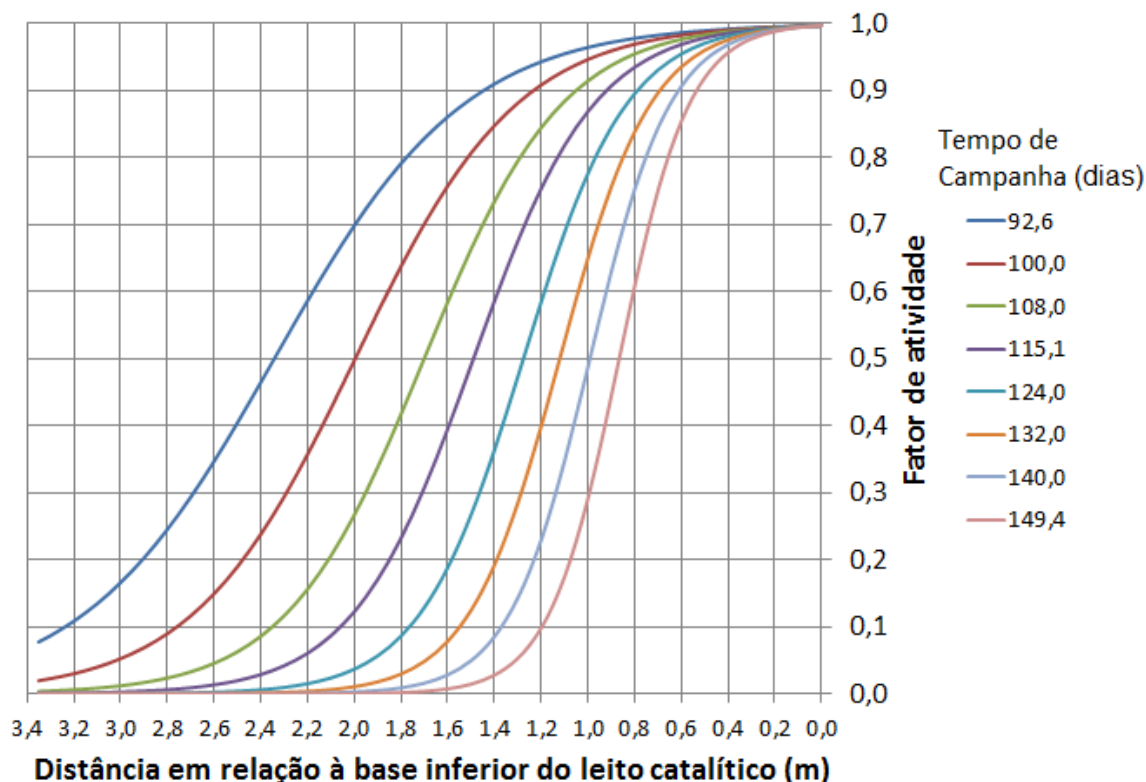
Para representar este perfil de atividade (Act), que pode ser associado com a fração da atividade plena do catalisador, e sua evolução durante a campanha do leito catalítico, foi proposto por esta investigação um modelo empírico, cujos parâmetros, assim como os do modelo de taxa de reação, foram regredidos através da utilização de dados experimentais. Este modelo está representado na Equação (3.3), na qual $P1$, $P2$ e $P3$ são parâmetros ajustáveis, h é a altura (em metros) em relação à base inferior do leito catalítico e t é o tempo (em dias) de campanha deste leito.

$$Act = (1.0 / (1.0 + EXP(P1 * h * (t^{P3}))) / P2) \quad (3.3)$$

Este modelo considera que a atividade catalítica ao longo de uma dada seção transversal do leito catalítico é isotrópica, ou seja, não apresenta variação radial da atividade catalítica do leito. O comportamento deste modelo foi idealizado de modo a descrever a evolução do perfil axial da atividade catalítica do leito ao longo da campanha, denotado indiretamente pelo perfil térmico observado no reator industrial.

A título de ilustração, é apresentado na Figura 3.11 o comportamento desta função, para diversos tempos de operação do leito. Neste exemplo, foram utilizados parâmetros para esta equação ($P1$, $P2$ e $P3$) que foram regredidos através do uso de dados experimentais e que são característicos de uma determinada reação e das suas condições de operação do reator.

Figura 3.11: Exemplo ilustrativo do comportamento da distribuição do fator de atividade em função do tempo de campanha (em dias) ao longo do leito.



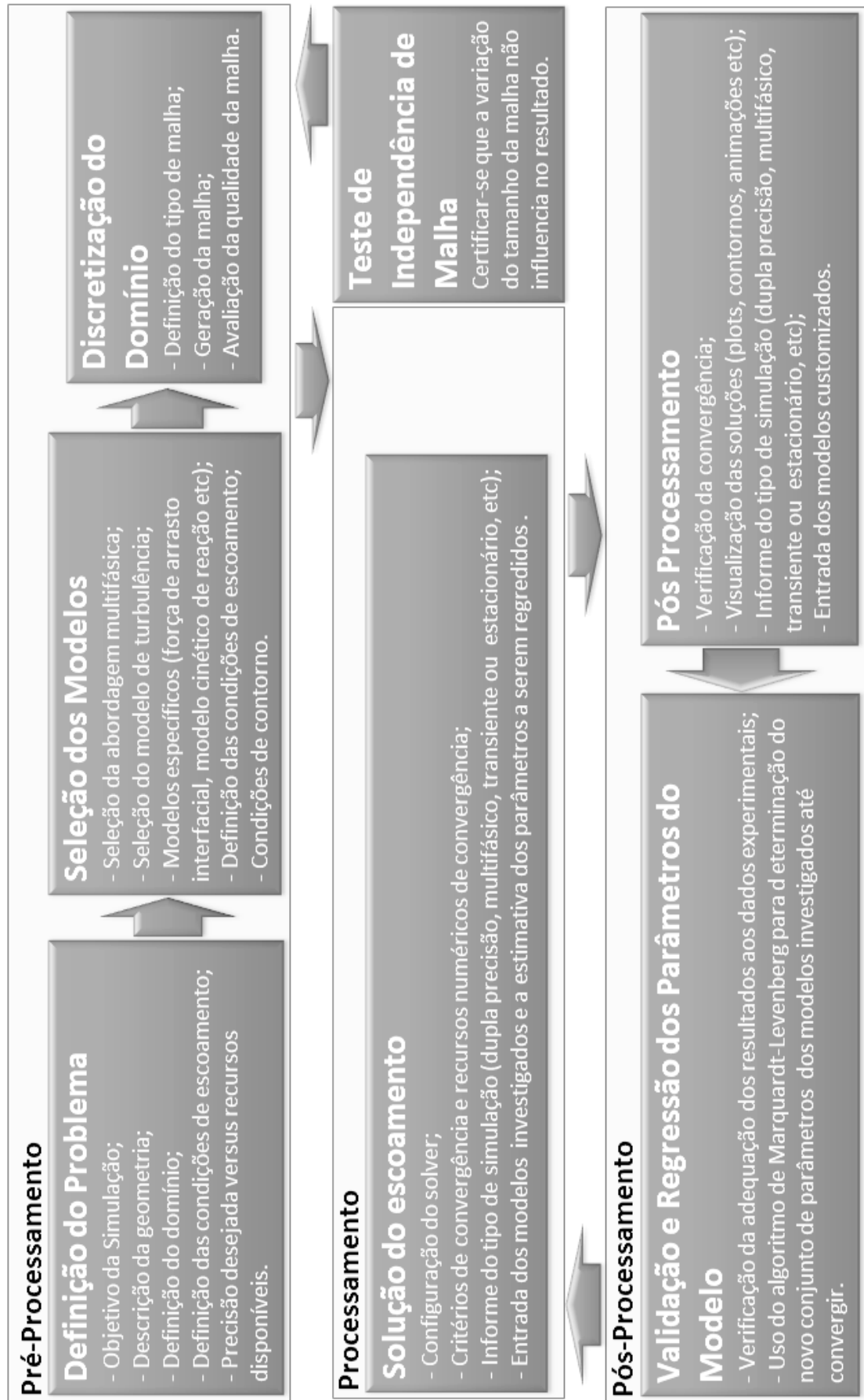
Este modelo descritivo da evolução do perfil axial de atividade do leito catalítico apresenta uma frente de perda de atividade que se desloca ao longo da campanha, aproximando-se da parte final do leito. Este comportamento é coerente com o perfil térmico do leito nos diferentes momentos da campanha.

O referido modelo preditivo da atividade catalítica do leito (Act) foi acoplado aos modelos cinéticos e teve seus parâmetros regredidos conjuntamente com os parâmetros dos modelos cinéticos.

3.9 Simulação CFD

Foi utilizada uma metodologia adaptada da literatura para a aplicação da técnica de fluidodinâmica computacional (RANADE, 2002). Este método, ajustado para esta investigação, está simplificada representado na Figura 3.12 e representa um guia no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa no que diz respeito à utilização da ferramenta CFD.

Figura 3.12: Metodologia geral para aplicações CFD, adaptada para a modelagem da cinética das reações de hidrogenação de MAPD.



Fonte: Adaptado de Ranade (2002)

O detalhamento desta metodologia para o presente trabalho, assim como as opções de configuração do software adotadas na simulação CFD estão apresentadas nos tópicos seguintes.

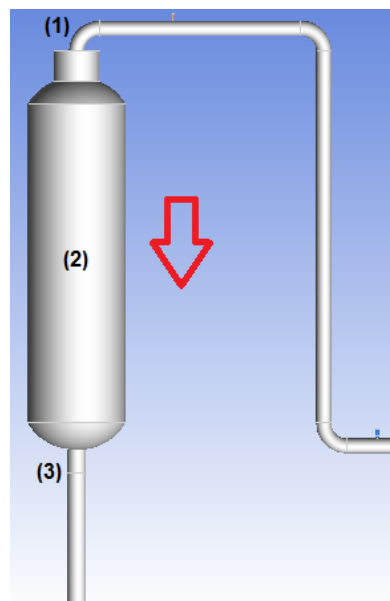
Este procedimento básico, aplicável a qualquer simulação CFD, é constituído por três etapas: Pré-processamento, Processamento e Pós-processamento.

No pré-processamento são tomadas as decisões com relação ao que se pretende com a simulação, definir o domínio, tipo e grau de discretização deste domínio, elencar os fenômenos que se quer ver representados e definir se a simulação será transiente ou estacionária. O processamento é uma etapa que está relacionada aos métodos numéricos empregados e ao equipamento disponível para executar a simulação, tendo um impacto significativo no tempo de processamento. Obtidos os resultados, é necessário interpretá-los, isto ocorre no pós-processamento, que compreende também a etapa de validação dos resultados obtidos via simulação.

3.9.1 Geometria desenvolvida para o reator trickle bed

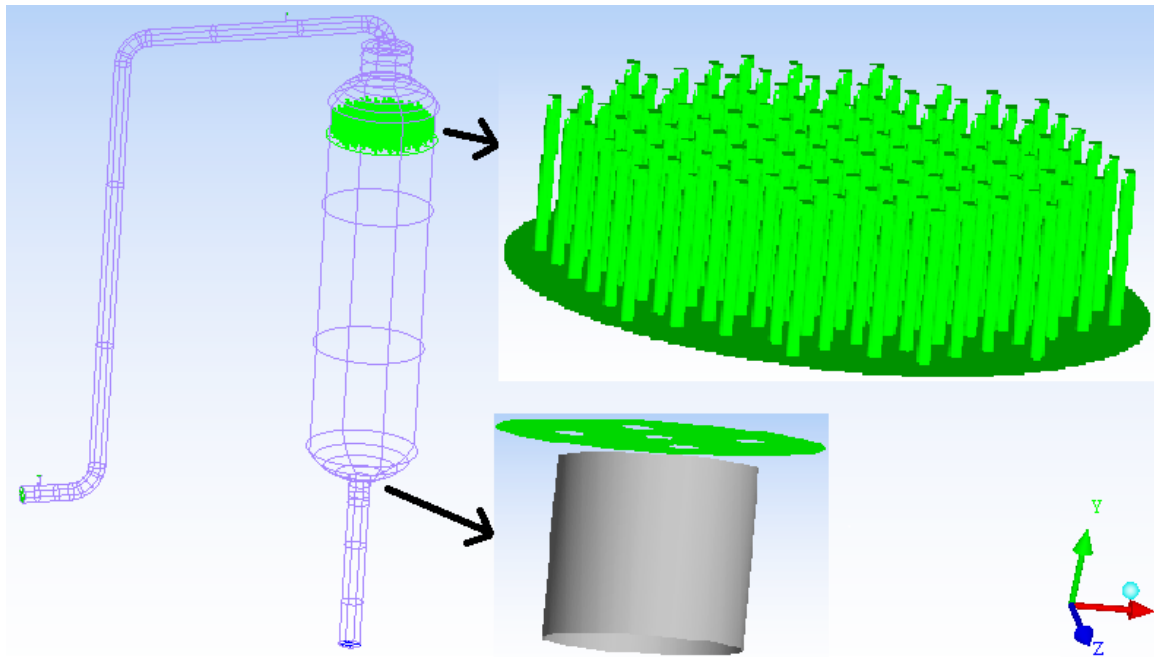
O sistema estudado apresenta um *lay out* como ilustrado na Figura 3.13. A mistura de hidrocarbonetos em fase líquida com três átomos de carbono é misturada com o hidrogênio na tubulação de alimentação do reator e esta mistura bifásica é introduzida no reator pela parte superior (1), que é a única entrada de massa e energia neste domínio.

Figura 3.13: Lay out do sistema reacional estudado, no qual (1) representa a alimentação do reator, (2) simboliza a reação do reator onde se encontra o leito catalítico e (3) é a saída do reator



Esta mistura bifásica é dispersada sobre o leito catalítico (2) após passar pelo distribuidor denominado prato chaminé (ver Figura 3.4). Adicionalmente, há um eliminador de vórtex na saída, que consiste em uma placa perfurada, localizada pouco acima do bocal de saída (3), na parte inferior do reator. A localização destes dispositivos no interior do reator está sinalizada na Figura 3.14.

Figura 3.14: Distribuidores de alimentação (prato chaminé) e de saída do reator.



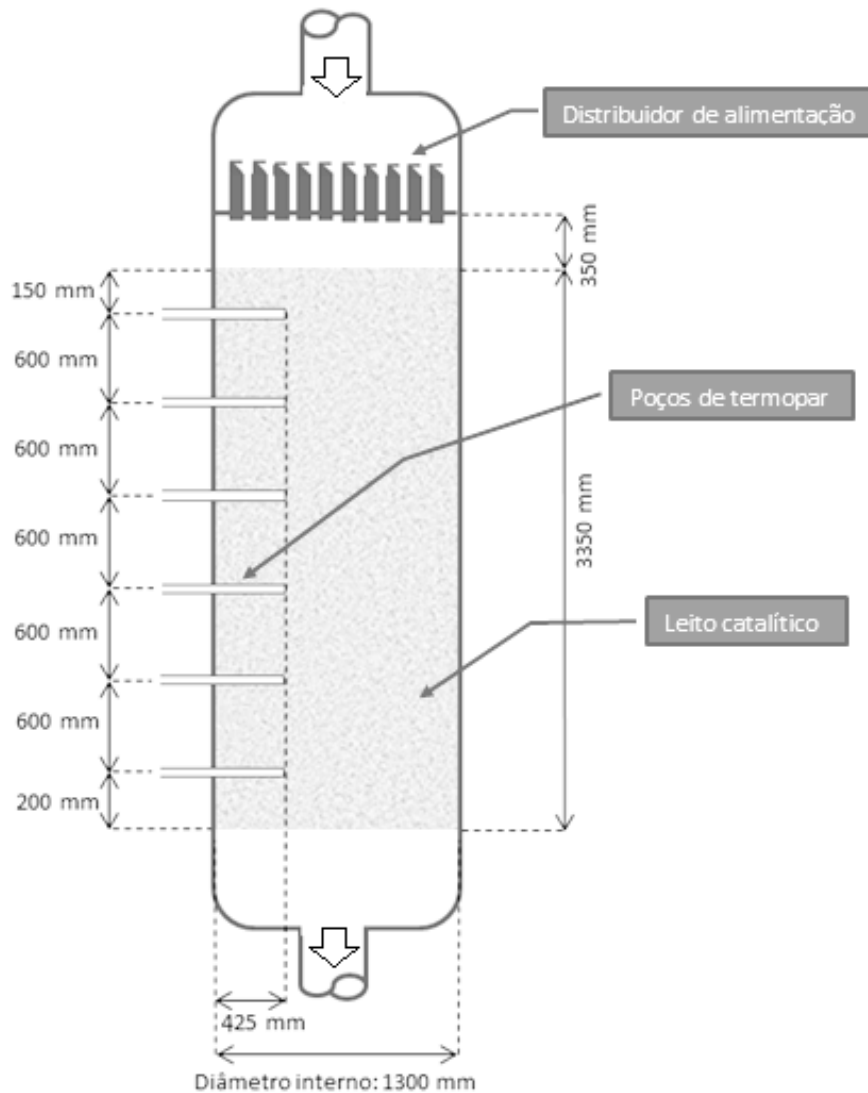
Desta forma, foi desenvolvida a geometria do reator de hidrogenação seletiva de MAPD, em consonância com as dimensões presentes na Figura 3.15, de modo que o domínio final, utilizado nas simulações do reator, está representada na Figura 3.16. O volume do domínio é $5,423 \text{ m}^3$. A área total das superfícies de entrada (soma das áreas dos orifícios da base do distribuidor chaminé) é $0,0716 \text{ m}^2$. Com relação à área da superfície de saída material seu valor é $0,0464 \text{ m}^2$.

Na Figura 3.15 são apresentadas as principais dimensões deste reator, incluindo a altura do leito catalítico, diâmetro interno do reator, distância do leito em relação ao distribuidor de alimentação e a localização dos poços onde são inseridos os medidores de temperatura do interior deste leito.

De modo a simplificar a geometria do domínio e otimizar o tempo de processamento nas simulações, foi assumido que as vazões de vapor e líquido totais para o reator são divididas igualmente pelas chaminés do distribuidor de alimentação. Esta premissa foi sustentada pela inspeção realizada no distribuidor chaminé, feita após a abertura deste reator. Com isto, foi constatado que o prato estava nivelado e que as chaminés estavam íntegras e tinham a mesma altura.

A geometria que representa este domínio (Figura 3.16) é composta por três diferentes partes, denominadas de *bodies* pelo *software* Ansys Fluent, designação dada por este programa a uma certa região do domínio à qual podem ser atribuídas determinadas propriedades específicas (porosidade, taxa de reação etc).

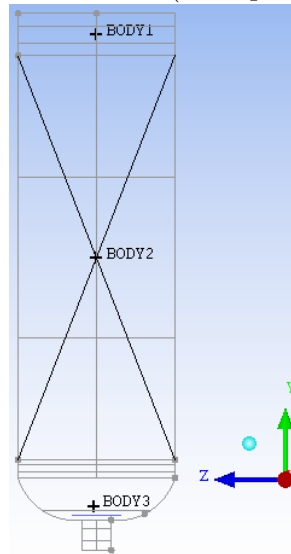
Figura 3.15: Principais dimensões do reator industrial utilizado na investigação e localização dos poços de termopares.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

O *body 1* corresponde ao espaço entre a base do distribuidor chaminé e o topo do leito catalítico. O *body 2* equivale ao espaço ocupado pelo leito catalítico, e no qual serão definidas as taxas de reação para a fase líquida, e o *body 3* representa o espaço compreendido entre a base do leito catalítico e a saída do domínio. Estas divisões são necessárias para que se possa, posteriormente, na etapa de configuração da simulação, atribuir as propriedades de meio poroso e de taxa de reação ao leito catalítico (*body 2*).

Figura 3.16: Representação do domínio empregado nas simulações do reator trickle bed, onde body 1 e body 3 são regiões do reator nas quais não há leito catalítico, enquanto body 3 indica a região do domínio ocupada pelo leito catalítico (meio proso)



3.9.2 Equações governantes e condições de contorno

O princípio utilizado no método dos Volumes Finitos (MVF) é o da conservação de uma determinada grandeza física, expressa pelas equações governantes sobre um volume finito qualquer, também denominado volume de controle ou célula da malha, como detalhado na seção 2.9.

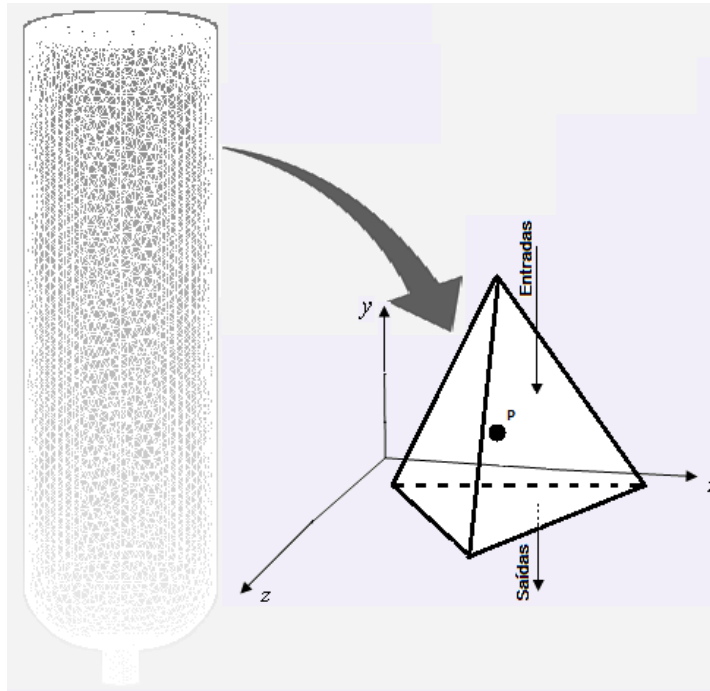
As equações governantes são baseadas nas equações de Navier-Stokes (Equações 2.21, 2.22 e 2.23) e são aplicadas sobre um volume de controle, que se constitui em uma subdivisão do domínio definido pela malha. Nos cálculos realizados nesta investigação será utilizado o sistema de coordenadas cartesianas com o eixo Y na vertical e com sentido contrário ao da força gravitacional. Na Figura 3.17 é representado esquematicamente um volume finito do leito catalítico estudado. Os volumes finitos definidos pela malha aplicada a este trabalho se constituem em tetraedros, uma vez que estes elementos se adaptam melhor a geometrias complexas, comparativamente a outros poliedros. Nesta figura está ainda representado o sentido resultante da vazão mássica em relação ao sistema de coordenadas empregado.

O escoamento multifásico foi calculado utilizando o método VOF (do inglês *Volume Of Fluid*), incorporado ao Fluent. O método VOF é baseado no mapeamento da superfície entre as fases e calcula o campo de velocidades e distribuições de fração de volume líquido. Nesta abordagem do escoamento multifásico, os campos de velocidades são compartilhados por ambas as fases. No modelo VOF, a equação da continuidade pode ser expressa para a fase q pela Equação 3.4.

$$\frac{\partial(\gamma\alpha_q\rho_q)}{\partial t} + \nabla \cdot (\gamma\alpha_q\rho_q u) = \gamma S m_q + \gamma \sum_{p=1}^n (\dot{m}_{pq} - \dot{m}_{qp}) \quad (3.4)$$

Nesta equação, \dot{m}_{pq} representa a taxa de transferência de massa da fase q para a fase p e \dot{m}_{qp} representa a taxa de transferência de massa da fase p para a fase q , por exemplo devido a condensação, vaporização ou absorção de hidrogênio por mudança no equilíbrio entre fases. A fração volumétrica da fase q é representada por α_q e a sua densidade é simbolizada por ρ_q . A velocidade compartilhada pelas fases é indicada por u . O termo $S m_q$ representa uma vazão mássica acrescida ou retirada de uma dada fase (além da taxa de transferência de massa já definida). A porosidade do meio poroso (leito catalítico) é representada nesta equação pelo parâmetro γ e é definido como a razão entre o volume do leito ocupado pelo fluido e o volume total leito catalítico.

Figura 3.17: Representação de um volume de controle genérico em relação aos eixos de coordenadas cartesianas, com o sentido resultante do fluxo mássico pelas suas fronteiras e a localização do centróide (P).



No caso em particular desta investigação, as fases fluidas são a líquida (l) e gasosa (g) e a única forma de variar a massa de uma dada fase é pela taxa de transferência de massa (\dot{m}). Desta forma, a Equação 3.4 resulta nas Equações 3.5 e 3.6.

$$\frac{\partial(\gamma\alpha_l\rho_l)}{\partial t} + \nabla \cdot (\gamma\alpha_l\rho_l u) = \gamma(\dot{m}_{gl} - \dot{m}_{lg}) \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial(\gamma(1 - \alpha_l)\rho_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\gamma(1 - \alpha_l)\rho_g u) = \gamma(\dot{m}_{lg} - \dot{m}_{gl}) \quad (3.6)$$

Para o cálculo da taxa de transferência de massa entre fases por condensação ou vaporização, calculou-se inicialmente a concentração de um dado componente na fase vapor, utilizando-se para isso uma equação empírica baseada na temperatura e concentração do componente na fase líquida. A diferença entre a concentração deste componente nas fases líquida e vapor é empregada para calcular uma taxa de transferência de massa deste componente, de modo a aproximar as concentrações deste componente nas fases líquida e vapor.

Considerando o balanço por componentes e por fase, devemos considerar que no domínio definido pelo leito catalítico ocorrem reações químicas, alterando o balanço por componentes, mas somente na fase líquida. Neste caso, o termo S_{α_l} para um dado componente será calculado a partir da taxa de reação. Assim, para um componente i a equação da continuidade é dada pelas equações

$$\frac{\partial(\gamma\alpha_l\rho_l C_{li})}{\partial t} + \nabla \cdot (\gamma\alpha_l C_{li}\rho_l u) = \gamma\dot{m}_{gl_i} - \gamma\dot{m}_{lg_i} + \gamma r_{prod_i} - \gamma r_{cons_i} \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial(\gamma(1 - \alpha_l)\rho_g C_{gi})}{\partial t} + \nabla \cdot (\gamma(1 - \alpha_l)C_{gi}\rho_g u) = \gamma\dot{m}_{lg_i} - \gamma\dot{m}_{gl_i} \quad (3.8)$$

Nestas equações 3.7 e 3.8, r_{prod_i} e r_{cons_i} representam respectivamente o aumento ou redução da quantidade do componente i devido à ocorrência de reações químicas. A concentração mássica do componente i na fase f é representado nesta equação por C_{f_i} . Para uma dada fase, conforme mostrado na Equação 3.9, não há aumento da massa total devido às reações químicas.

$$\sum_{i=1}^n (r_{prod_i} - r_{cons_i}) = 0 \quad (3.9)$$

As equações fenomenológicas de taxa de reação contidas na equação acima para a hidrogenação seletiva de MAPD e propeno (2.18, 2.19 e 2.20), baseadas no modelo de LHHW, deverão ter seus parâmetros regredidos e validados por esta investigação.

A conservação da quantidade de movimento, que é dependente da fração volumétrica das fases, está descrita na Equação 3.10.

$$\frac{\partial(\gamma\alpha_q\rho_q u)}{\partial t} = -\gamma\alpha_q \nabla P + \nabla \cdot \gamma \hat{\tau}_p + \gamma\alpha_q \rho_q g + \gamma \sum_{p=1}^n F_{ij}(u_{ij} - u_{ji}) + R_{lg} \quad (3.10)$$

Nesta equação, o termo $\hat{\tau}_p$ representa o tensor tensão da fase p e é utilizado no cálculo da redução da quantidade de movimento devido à resistência viscosa. A força da gravidade sobre esta fase é contabilizada através da expressão $\alpha_q \rho_q g$ e atua na direção contrária ao eixo Y (vertical descendente). O último termo da Equação 3.10 contabiliza a resultante das forças externas sobre o volume de controle, exceto a força gravitacional, incluindo a redução da quantidade de movimento devido ao escoamento no meio poroso. O fluxo mássico trocado pelas fases i e j é indicado pelo termo F_{ij} .

Há ainda o termo referente à troca de quantidade de movimento devido à interação de uma fase com a outra (R_{lg}), resultando em transferência de quantidade de movimento entre as fases sem que haja transferência de massa. Este termo é nulo, uma vez que o Fluent calcula esta quantidade de movimento pela Equação 3.11 e, pela abordagem VOF, as fases compartilham o campo de velocidades. O parâmetro ϕ_{lg} é um coeficiente de troca de quantidade de movimento entre as fases.

$$R_{lg} = \phi_{lg}(u_l - u_g) \quad (3.11)$$

O meio poroso é interpretado pelo Ansys Fluent como um redutor da quantidade de movimento do escoamento por este meio. Considerando que o meio poroso é isotrópico, a expressão que traduz a queda da quantidade de movimento nas coordenadas X, Y e Z é dado pelas equações 3.12, 3.13 e 3.14 respectivamente. Nestas equações, k é a permeabilidade do meio e K_l pode ser interpretado como um gradiente de pressão dinâmico. Tanto a permeabilidade do leito quanto o seu gradiente de pressão dinâmico podem ser estimados a partir de dados experimentais que foram conduzidos em laboratório, explanado na seção 3.3.2.

$$S_x = \frac{\mu}{k} u_x - K_l \frac{\rho}{2} |u| u_x \quad (3.12)$$

$$S_y = \frac{\mu}{k} u_y - K_l \frac{\rho}{2} |u| u_y \quad (3.13)$$

$$S_z = \frac{\mu}{k} u_z - K_l \frac{\rho}{2} |u| u_z \quad (3.14)$$

Assim sendo, a expressão que descreve a conservação da quantidade de movimento pode ser escrito na forma da Equação 3.15.

$$\frac{\partial(\gamma\alpha_q\rho_q)u}{\partial t} = -\gamma\alpha_q \nabla P + \nabla \cdot \gamma\hat{\tau}_p + \gamma\alpha_q\rho_q g + \gamma(\dot{m}_{lg}u_{gl} - \dot{m}_{gl}u_{gl}) + \gamma\left(\frac{\mu}{k}u_{gl} - K_l\frac{\rho}{2}|u|u\right) \quad (3.15)$$

O tensor tensão presente na Equação 3.15 é calculado pela Equação 3.16, na qual \hat{I} representa o vetor unitário e os parâmetros μ_p e λ_q denotam respectivamente a viscosidade de cisalhamento e a viscosidade do meio (*bulk*) da fase q .

$$\hat{\tau}_p = \alpha_q\mu_p(\nabla u_q + \nabla u_q^T) + \alpha_q\left(\lambda_q - \frac{2}{3}\mu_q\right) \nabla \cdot u_q \hat{I} \quad (3.16)$$

O modelo de turbulência adotado foi o $k - \varepsilon$, com parâmetros *realizable*, incorporado ao pacote do Fluent. O modelo $k - \varepsilon$ *realizable* contém uma formulação alternativa para a viscosidade turbulenta. Uma equação de transporte modificada para a taxa de dissipação (ε) foi obtida a partir de uma equação exata para flutuação média da vorticidade ao quadrado. O termo *realizable* significa que o modelo satisfaz certas restrições matemáticas a cerca das tensões de Reynolds, consistentes com a física de escoamentos turbulentos (ANSYS, 2014).

As equações 3.17 e 3.18 representam o modelo de transporte para a fase q em função dos parâmetros k e ε . Nestas equações, G_k representa a geração de energia cinética de turbulência devido ao gradiente de velocidade média. G_b é a geração de energia cinética de turbulência devido à força de *buoyancy* (impulso para cima devido a uma força ascendente exercida por um fluido que se opõe ao peso de um objecto imerso). Y_M representa a contribuição devido à flutuação da dilatação na turbulência para a taxa global de dissipação de energia. S_k e S_ε são fontes de dissipação de energia definidas pelo usuário.

Os parâmetros ajustáveis destas equações, que não são calculados a partir de propriedades físicas são $C_{1\varepsilon}$, C_2 , σ_k e σ_ε , cujos valores adotados nesta investigação estão apresentados na Tabela 3.4. Estes são os valores padrões para estes parâmetros sugeridos pelo *software* Ansys Fluent (ANSYS, 2014) por se mostrarem capazes de garantir um desempenho adequado deste modelo de turbulência.

$$\frac{\partial\gamma\rho k}{\partial t} + \frac{\gamma\partial\rho k u_q}{\partial x_q} = \frac{\partial\gamma\left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_q}\right]}{\partial x_q} + \gamma G_k + \gamma G_b - \gamma\rho\varepsilon - \gamma Y_M + \gamma S_k \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial \gamma \rho \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial \gamma \rho \varepsilon u_q}{\partial x_q} = \frac{\partial \gamma [(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon}) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_q}]}{\partial x_q} + \gamma \rho C_1 S_\varepsilon - \gamma \rho C_2 \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{\nu \varepsilon}} + \gamma C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} C_{3\varepsilon} G_b + \gamma S_\varepsilon \quad (3.18)$$

Onde, G_k , G_b e Y_M são definidas pelas equações 3.19, 3.20 e 3.21, nas quais St representa o módulo da média do tensor tensão, a é a velocidade do som no meio, g_i é a componente do vetor aceleração gravitacional na direção i , Pr_t é o número de Prandtl turbulento e μ_{eff} é a viscosidade efetiva, soma da viscosidade laminar com a viscosidade turbulenta.

$$G_k = \mu_{eff} (2St_{ij}St_{ji}) \quad (3.19)$$

$$G_b = -\left(\frac{g_i}{\rho}\right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\mu_{eff}}{Pr_t}\right) \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (3.20)$$

$$Y_M = 2\rho\varepsilon \frac{k}{a^2} \quad (3.21)$$

Tabela 3.4: Valores adotados para os parâmetros ajustáveis do modelo de turbulência $k - \varepsilon$ *realizable*.

Parâmetro	Valor
$C_{1\varepsilon}$	1,44
C_2	1,90
σ_k	1,00
σ_ε	1,20

Fonte: Ansys Theory Guide, 2014.

A conservação da energia no volume de controle para a fase q é dado pela Equação 3.22, na qual h representa a entalpia do fluxo material que sai ou entra nesta fase. O termo S_q contabiliza uma geração de energia, como a que ocorre devido a reações químicas dentro deste volume de controle. No caso específico deste estudo, as reações de hidrogenação de MA, PD e propeno são exotérmicas, resultando na conversão da energia química armazenada nas ligações químicas em entalpia dos fluidos. A diferença de entalpia padrão de formação de reagentes e produtos fornecem o calor de reação, de forma que esta energia é proporcional ao avanço da reação. Esta equação assume ainda que o reator é adiabático e que o catalisador (meio poroso) está em equilíbrio térmico com o fluido, de modo que não há transferência de energia entre o volume de controle e a partícula de catalisador ou com a parede do reator.

$$\frac{\partial(\gamma\alpha_q\rho_q h_q)}{\partial t} + \nabla \cdot (\gamma\alpha_q\rho_q h_q u_q) = -\gamma\alpha_q \frac{\partial P_q}{\partial t} + \gamma \hat{\tau}_p : \nabla u_q + \gamma S_q + \gamma \sum_{p=1}^n (\dot{m}_{qp} h_{qp} - \dot{m}_{pq} h_{pq}) \quad (3.22)$$

Os valores das capacidades caloríficas das diversas substâncias presentes (Cp_i) e sua relação com a temperatura são alimentadas ao programa através de uma equação empírica linear. As propriedades da mistura, a exemplo da densidade e capacidade calorífica, são calculadas pelo Fluent através da média destas propriedades das substâncias puras ponderada pelo volume.

A fim de tornar o sistema de equações solúvel, condições de contorno, compatíveis com o fenômeno físico devem ser empregadas. A primeira delas se refere ao fluxo material nas fronteiras do domínio. Está sendo assumido que as paredes do reator são impermeáveis ao fluxo material, portanto as componentes X ou Z da velocidade na parede serão nulas. As vazões mássicas somente ocorrem através da entrada, localizada na parte superior e no sentido descendente (contrário ao do eixo Y), e na saída do reator, localizado na parte inferior e também no sentido contrário ao do eixo Y. Além disso, a condição de cisalhamento na parede é de velocidade nula, ou não deslizamento (*no slip condition*).

São especificadas a composição de cada fase, a temperatura de equilíbrio entre as fases e a vazão de cada fase na alimentação (entrada) do reator. As componentes X e Z da velocidade na alimentação são nulas, somente apresentando a componente Y.

Está sendo especificada a pressão na saída do reator. Isto é coerente com as características do processo, uma vez que a pressão do reator é controlada através do alívio ou pressurização com hidrogênio no vaso de saturação, localizado após a saída do reator.

Uma vez que foi assumido ser o isolamento térmico do reator estudado perfeito, o reator foi modelado como sendo adiabático, assim, o fluxo de energia pelas paredes do reator é nulo. Adicionalmente, foi definido que a altura da rugosidade da parede também é nula, isto se justifica pelo fato de a rugosidade típica destes aços industriais (0,02 mm) serem menores do que o tamanho das células da malha, além disso, a rugosidade relativa (altura da rugosidade dividida pelo diâmetro do leito) é pequena o suficiente para tornar o efeito desta rugosidade sobre o campo de velocidades do leito pouco significativo.

A fase gasosa foi assumida ser compressível, cuja densidade é calculada a partir da equação de estado. A solução não é dependente do tempo (estado estacionário).

3.9.3 Características da malha

De modo a garantir a estabilidade do algoritmo empregado na resolução das equações diferenciais aplicadas aos volumes de controle e visando à precisão da solução, diferentes *solvers* têm diferentes requerimentos de qualidade para a malha. Além disso, não há um consenso na literatura sobre valores objetivos para cada um destes parâmetros (BLAZEK, 2001; HIRSCH, 2007; ZIKANOV, 2010). A qualidade da malha gerada neste estudo foi avaliada através de uma combinação de diversos parâmetros que juntos definem quão apropriada é a malha para a aplicação do método numérico. Os principais critérios de qualidade da malha adotados neste trabalho e seus valores de referência estão apresentados na Tabela 2.2.

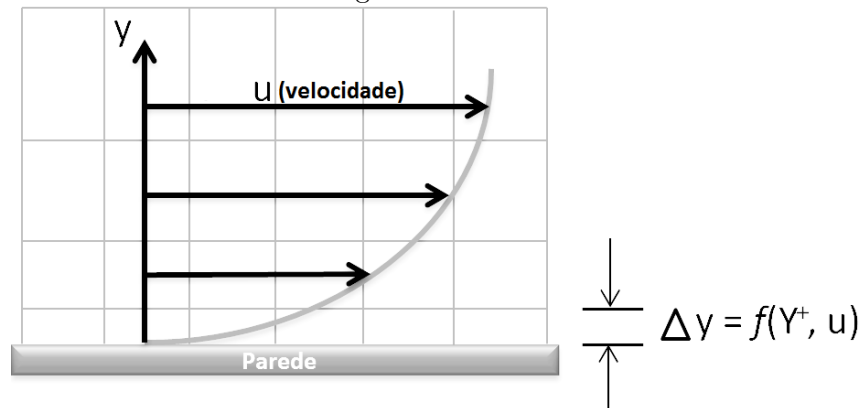
Além dos parâmetros apresentados nesta Tabela 2.2, foi também avaliada a adequação do parâmetro Y^+ , definido como uma distância não-dimensional e relacionado à adequação da malha nas proximidades de uma parede, no que concerne à representatividade do comportamento de um escoamento turbulento na camada limite. É importante na modelagem da turbulência a determinação do tamanho adequado das células perto de paredes do domínio, uma vez que os modelos de turbulência (inclusive o modelo $k - \varepsilon$, utilizado neste trabalho) foi desenvolvido para ser aplicado nas regiões afastadas das paredes do domínio. Por exemplo, um fluxo mais rápido perto da parede irá produzir valores mais elevados de Y^+ , então o tamanho das células da malha perto da parede deve ser reduzido. O valor de Y^+ pode ser obtido pela aplicação da Equação 3.23, na qual u representa a velocidade intersticial na proximidade da parede para a qual se deseja calcular o Y^+ e ΔY é a distância da primeira camada de célula em relação à parede.

$$Y^+ \equiv \frac{u\rho\Delta Y}{\mu_{eff}} \quad (3.23)$$

Este conceito está esquematicamente representado na Figura 3.18, evidenciando a distância da primeira camada de células da malha em relação à parede como função do parâmetro Y^+ e do perfil de velocidades (u).

O valor deste parâmetro para uma dada simulação CFD, ao contrário dos demais parâmetros citados, não depende somente da configuração da malha, mas também das características do escoamento obtido pelo modelo de turbulência aplicado. Os valores recomendados pela literatura (ANSYS, 2014; BAKER, 2011) para este parâmetro estão entre 5 e 30, porém, a adequação do valor obtido deve ser analisado criticamente em função das características do sistema em particular. Em última análise, o refinamento da malha deve ser tal que não afete os resultados da simulação.

Figura 3.18: Representação esquemática bidimensional de uma malha nas proximidades de uma parede e do perfil de escoamento nesta região.



A independência da solução em relação ao tamanho da malha foi averiguada através da variação da densidade da malha e verificação da repetibilidade da solução, tomando-se como aceita uma variação da solução de até 1% com um aumento de 50% na densidade de malha (FELL, 2009).

A malha desenvolvida é composta por tetraedros contíguos, compartilhando faces e arestas, dividindo de forma contínua todo o domínio. As malhas foram do tipo não-estruturada. Apesar de demandar mais recursos computacionais comparativamente à malha estruturada, ela é adequada para geometrias complexas, resultando geralmente em melhor adequação aos critérios de qualidade listados na Tabela 2.2. Além disso, a construção da malha não-estruturada é mais facilmente automatizada, exigindo menos interferência manual.

Em função do valor do número de Reynolds relativamente baixo praticado neste sistema e do valor alto da razão “volume/área de parede” do vaso do reator, não foi utilizado refinamento da malha nas regiões próximas às paredes.

3.9.4 Opções selecionadas de configuração para a simulação CFD

Os modelos cinéticos a serem utilizados e nos quais estão os parâmetros a serem regredidos foi configurado no software comercial a ser utilizado, o Ansys Fluent 15.0. A introdução destes modelos no Ansys Fluent, assim como modelos de transferência de massa entre fases, se deu através de UDF's (do inglês *User Defined Function*). UDF é uma rotina em linguagem de programação C e que chama macros (funções pré-definidas) do Fluent, podendo ser compilada ou ainda interpretada pelo próprio Fluent. Este é um recurso útil para incorporar modelos de reação customizados e modelos de transferência de massa à simulação CFD (ÖZKAN et al., 2016).

Foram utilizadas UDF's acopladas às simulações CFD nesta investigação com o objetivo de descrever, em cada elemento de volume da malha, três fenômenos que ocorrem no interior do leito catalítico, a saber:

- Vaporização dos compostos presentes na fase líquida devido ao aumento da temperatura do leito, conforme avança a reação de hidrogenação;
- Absorção de hidrogênio pela fase líquida;
- Taxas de reação de hidrogenação de MA, PD e propeno.

Neste estudo, visando maximizar a velocidade de processamento, as UDF's utilizadas foram compiladas (portanto não foram interpretadas) empregando-se o software Microsoft Visual Studio 2012. A listagem com o código em linguagem C destas UDF's está presente no Apêndice A.

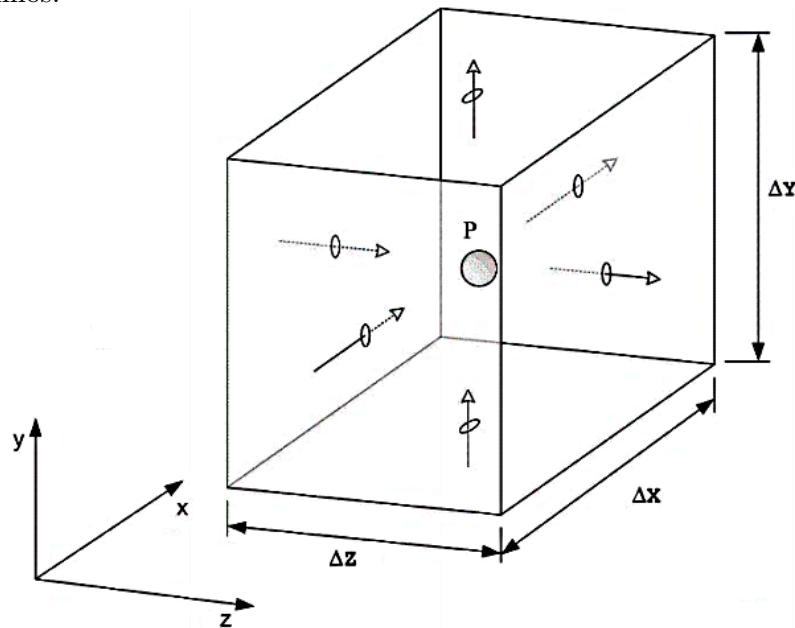
A UDF utilizada para o cálculo das taxas de reação converte a fração mássica de cada componente (forma como é informada à simulação CFD a composição da carga do reator) em concentração molar (kgmol/m^3), forma de concentração utilizada nas equações de taxa de reação.

As taxas de reação para a hidrogenação de propeno, MA e PD foram descritas usando o mecanismo de reação derivado do modelo de LHHW (Langmuir - Hinshelwood - Hougen - Watson), aplicável para este sistema reacional (SAMIMI et al., 2015; WU; LI, 2011). Estas equações ((2.18), (2.19) e (2.20)) têm suas deduções apresentadas em Froment e Bischoff (1990).

O MVF, abordagem utilizada neste trabalho, é baseado na aplicação das equação da conservação de massa, energia e quantidade de movimento a um determinado volume pertencente ao domínio. Assim, o domínio da simulação foi dividido em volumes de controle contíguos (células), que podem ser irregulares no tamanho e forma. A equação da conservação é aplicada a cada um destes volumes de controle. Como ilustrado na Figura 3.19, o nó computacional localiza-se no centróide (P) de cada volume de controle, no qual são calculados os valores das variáveis, sendo que os valores destas variáveis nas faces do volume de controle são calculados por interpolação dos valores nodais de volumes de controle vizinhos.

As integrais de volume e de superfície foram aproximados usando fórmulas de quadratura polinomiais configuradas no Ansys Fluent. Disto resultou uma equação algébrica para cada volume de controle, na qual aparecem os valores das variáveis de interesse no nó deste volume de controle e nos nós dos volumes de controle vizinhos.

Figura 3.19: Volume de controle com a localização de seu centróide (P) e interface com volumes de controle vizinhos.



Este método pode ser empregado em qualquer tipo de malha, por isso pode ser aplicado a geometrias complexas. A malha define apenas as fronteiras do volume de controle e não necessita estar relacionada com um sistema de coordenadas. A abordagem empregada pelo MVF é provavelmente a mais intuitiva, pois o método é intrinsecamente conservativo e todos os termos que precisam ser aproximados têm significado físico, por esta razão é popular entre engenheiros. Além disso, por suas características é um método relativamente fácil de ser programado.

Neste trabalho foi utilizada a fórmula de quadratura do tipo *upwind*, que consiste no ajuste das equações governantes a um polinômio de primeira ordem (equação linear) ou de ordens superiores (equação do segundo ou terceiro grau).

Esquemas de primeira ordem para discretização das equações de conservação, por exemplo o *upwind*, apresentam, em geral, forte difusão numérica, propagando desvios. Por isto é recomendado o uso de representações de mais alta ordem. Uma alternativa para isto é o método *upwind* de segunda ordem. Neste método, uma precisão de ordem superior é alcançada na determinação das grandezas nas faces dos volumes de controle através de uma expansão em série de Taylor da solução das equações de conservação sobre o centróide da célula. Por esta razão, foi adotado este esquema no presente trabalho. Assim, sendo *upwind* de segunda ordem selecionado, o valor de face da grandeza θ_f é calculado usando a Equação 3.24.

$$\theta_f = \theta + \nabla\theta \cdot \vec{r} \quad (3.24)$$

Onde θ e $\nabla\theta$ é o valor da grandeza no centro da célula e seu gradiente na célula a montante, e \vec{r} é o vetor de deslocamento do centróide da célula a montante até o centróide da face da célula. Esta formulação requer a determinação do gradiente $\nabla\theta$ em cada célula, o que é feito através da Equação 3.25, na qual V representa o volume da célula, N_f é o número de faces desta célula e \vec{A} é o vetor ortogonal à face f , partindo do centro desta face, conforme preconizado pelo teorema de Green-Gauss. O $\bar{\theta}_f$ é definido como sendo a média do valor da grandeza θ associados aos centróides de duas células que compartilham uma face f .

$$\nabla\theta = \frac{1}{V} \sum_{f=1}^{N_f} \bar{\theta}_f \vec{A} \quad (3.25)$$

A determinação do valor de $\bar{\theta}_f$ neste trabalho seguiu o método *Green-Gauss Node-Based*, sendo calculado pela média aritmética dos valores nodais na face, como indicado na Equação 3.26, na qual $\bar{\theta}_n$ é o valor nodal da grandeza θ .

$$\bar{\theta}_f = \frac{1}{N_f} \sum_{n=1}^{N_f} \bar{\theta}_n \quad (3.26)$$

A geometria do domínio e a geração da malha foram feitas utilizando-se o software Ansys ICEM. Os arquivos com o domínio discretizado e as condições de contorno definidas foram exportados para o software Ansys Fluent (na forma de um arquivo mesh), onde foi realizada a simulação CFD. As simulações no Ansys Fluent foram realizadas no modo dupla precisão, visando minimizar a propagação de desvios decorrentes de limitações dos métodos numéricos empregados.

Devido à sua robustez e aplicação em uma larga escala de escoamentos, comprovadamente fornecendo os melhores resultados para leitos porosos e com baixos valores de número de Reynolds (LOPES; QUINTA-FERREIRA, 2009b), no presente estudo foi utilizado o modelo de turbulência k- ϵ , apresentado na seção 3.9.2.

A abordagem adotada para simular o leito catalítico (explanada na seção 2.8) é um dos pontos chave deste estudo e para isso foi utilizado o método de Darcy, largamente empregado para solução deste tipo de problema (KAMYABI, 2014), descrito pela Equação (2.24). Isto se justifica pela elevada razão entre o diâmetro do leito e o diâmetro da partícula (N), que é superior a 400. Uma modelagem a nível da partícula do catalisador, na qual a malha contorna a superfície da partícula, exigiria um recurso computacional absurdamente alto. Somente leitos com, no máximo, poucas centenas de partículas puderam ser modelados desta forma (BAI et al., 2009; DIXON; NIJEMEISLAND, 2001).

Em geral, a simulação CFD a nível de partícula do catalisador é utilizada para se investigar a característica do escoamento intersticial de forma localizada, em uma pequena região do leito. O reator industrial que está sendo estudado tem cerca de 150 milhões de partículas de catalisador dispostos aleatoriamente. Assim sendo, foi selecionada a opção de meio poroso para a região do domínio denominada *body 2* e representada na Figura 3.16, na qual se encontra o leito catalítico.

Visando maximizar a velocidade de processamento, foi utilizada a aplicação *Message Passing Interface* (MPI, disponibilizado pelo pacote do Ansys Fluent) para realizar o processamento em paralelo pelos quatro cores disponíveis na CPU do desktop. Basicamente esta aplicação divide a demanda de processamento em pacotes que são enviados para serem executados em cada um dos cores do processador.

Os principais parâmetros de configuração da simulação CFD conduzida no Ansys Fluent para representar o reator de hidrogenação seletiva de MAPD em estudo estão apresentados nas Tabelas 3.5 e 3.6.

Como informado na Tabela 3.5, fez-se a opção pelo algoritmo de solução das equações de Navier-Stokes (Equações 2.21, 2.22 e 2.23) baseado na pressão (formulação *pressure based*). Esta opção emprega um algoritmo que pertence a uma classe geral de métodos onde a restrição de conservação de massa (continuidade) do campo de velocidades é conseguida através da resolução de uma equação de pressão, ou corrigindo a pressão. A equação da pressão é derivada das equações de continuidade e quantidade de movimento, de forma que o campo de velocidades, corrigido pela pressão, satisfaz à equação da continuidade. Uma vez que as equações resultantes são não-lineares e acopladas, o processo de solução envolve iterações repetidas até se obter a convergência da solução.

Por melhor se adequar ao problema estudado, foi também escolhida a opção pela formulação absoluta da velocidade. Eventualmente, para sistemas que apresentam paredes internas móveis (por exemplo, bombas centrífugas, compressores etc), pode ser interessante formular as equações de conservação com velocidades relativas a determinadas referências móveis.

Uma vez que ocorre no sistema a transformação da energia química, armazenada nas ligações entre os átomos, e, em menor grau, transformação de energia viscosa em energia térmica, optou-se por habilitar o acoplamento da equação de conservação de energia às equações de quantidade de movimento e continuidade. Desta maneira, é possível prever o aumento da temperatura do leito, decorrente do avanço das reações químicas de hidrogenação.

Tabela 3.5: Principais parâmetros utilizados para configuração da simulação CFD do reator de hidrogenação seletiva de MAPD - Parte I.

Parâmetros gerais:	
Tipo de coordenadas:	Cartesiana (eixo Y na vertical)
Tipo de formulação:	Pressure based
Formulação da velocidade:	Absolute
Variação com o tempo:	Steady
Aceleração da gravidade:	-9,81 m/s^2 (direção Y)
Modelos:	
Multifásico:	Volume of Fluid/Esquema implícito
Energia:	On
Viscosidade:	$k - \epsilon$ /Realizable parameters
Espécies:	Species Transport/Reactions
Modelos para as espécies:	
Reações:	Volumetric
Viscosidade:	Laminar finite rate
Meio poroso:	
Porosidade:	0,343
Material:	Alumina
Formulação do meio poroso:	Physical velocity
Fase 1 (fase gasosa):	
Zona porosa:	ativado
Resistência viscosa:	$1,4 \cdot 10^8$ $1/m^2$
Resistência inercial:	18000 $1/m$
Fase 2 (fase líquida):	
Zona porosa:	ativado
Reação:	ativado
Resistência viscosa:	$1,4 \cdot 10^8$ $1/m^2$
Resistência inercial:	18000

Por ter sido empregada com sucesso por diversos autores (DING; XIANG; LIU, 2016; LOPES; QUINTA-FERREIRA, 2010; ÖZKAN et al., 2016; ZHANG et al., 2013) na representação de sistemas similares ao deste trabalho, onde há interesse na taxa transferência de massa, energia e quantidade de movimento através da fronteira entre as fases, foi escolhida a abordagem VOF (*Volume Of Fluid*) para representar o escoamento multifásico, cujo princípio consiste no mapeamento da superfície entre as fases e encontra-se detalhado na seção 3.9.2, onde também estão apresentadas as equações e as constantes empregadas para o modelo de turbulência utilizado ($k - \varepsilon$).

A habilitação da opção *species transport/reactions* resulta no balanço por espécies. Assim, não somente o balanço de massa global, mas também o balanço por espécies deve ser atendido. Da mesma forma, as propriedades de cada fase deverão ser calculadas considerando as propriedades de cada espécie e suas concentrações nesta fase. Além disso, ao selecionar a opção *reactions*, o balanço por espécies e o balanço de energia deve considerar as reações químicas que ocorrem no meio e as equações de taxa devem ser informadas.

A opção *volumetric* para as reações é coerente com a assunção de meio poroso. As outras opções seriam *wall surface* ou *particle surface*, que seriam mais aderentes ao fenômeno físico, já que de fato a reação ocorre na superfície do catalisador. Porém, uma vez que não estão sendo simuladas as partículas de catalisador individualmente (que exigiria uma capacidade computacional absurdamente alta), assume-se que a reação ocorre no seio do leito catalítico, sendo a taxa de reação definida em função do volume de controle considerado. De fato, o mais útil e usual é definir a atividade de um catalisador através da quantidade de moles reagidos por unidade de massa, ou volume, do catalisador.

Uma vez assumido que a taxa de reação é controlada pela cinética e não pela turbulência (conforme explanado na seção 3.6), a opção *laminar finite rate* deve ser selecionada, este termo utilizado pelo *software* indica que o cálculo da taxa de reação não é influenciado pela turbulência na proximidade do sítio cataliticamente ativo.

Com relação à caracterização do meio poroso, além da porosidade do meio (γ) e do material predominante das partículas (que não é realmente importante para os cálculos, uma vez que a simulação é em estado estacionário), foi adotada a velocidade física (*physical velocity*) para a formulação do meio poroso. A velocidade física (ou intersticial), ao contrário da velocidade superficial, é a velocidade real do fluido nos interstícios entre as partículas do catalisador e permite uma contabilização mais realista da fluidodinâmica. A relação entre estas as velocidades física (u) e superficial (v) é dada pela Equação 3.27.

$$v = \gamma \cdot u \tag{3.27}$$

Como informado na Tabela 3.5, para as fases 1 e 2, referentes à região onde está o leito catalítico (*body 2*), foi definida a condição de meio poroso e informados os parâmetros de resistências viscosa e inercial, baseados nos dados obtidos dos experimentos laboratoriais de permeabilidade. Adicionalmente, foi informado ao *solver* que somente deverá ser calculada a taxa de reação para a fase líquida, coerente com o fenômeno físico.

Com relação à condição de contorno de entrada, *mass-flow-inlet* é um código adotado pelo Fluent que permite estabelecer uma determinada vazão, e correspondentes condições de processo, que atravessam as seções definidas como Entradas.

A opção *from neighboring cell* significa que a direção do fluxo reverso na seção de saída será determinada utilizando como referência a direção do fluxo nas células adjacentes à seção de saída. Isto pode ser útil quando o fluxo de saída não é normal à seção de saída, como é o caso do problema estudado. Uma vez que não há a referência das células além da seção de saída, há a necessidade de uma correlação para o cálculo da turbulência nas proximidades desta região, para tanto, foi utilizada a abordagem *Intensity and viscosity ratio*, com o valor default de intensidade de turbulência de fluxo reverso (5 %).

Quanto às paredes, definiu-se o aço como material construtivo (com rugosidade zero). Assim como ocorre com o material das partículas, considerando o sistema está no estado estacionário e que o reator é perfeitamente adiabático, o material da parede do reator e sua espessura não influencia nos cálculos. Uma vez que a rugosidade real do material dividido pelo diâmetro do leito é um número suficiente pequeno, considerar a rugosidade nula não resultará em erros significativos. A condição de cisalhamento *no slip* foi adotada, de modo que a camada de fluido mais próxima à parede é considerada estacionária. Além disso, coerente com o fenômeno físico, as paredes foram consideradas estacionárias.

A tabela 3.6 apresenta o critério absoluto de convergência foi o atingimento de um residual de 10^{-5} , medida adotada pelo Ansys Fluent da convergência, constituída pela razão entre o resíduo de uma dada iteração dividido pelo maior resíduo das primeiras cinco iterações. Porém, é importante lembrar que, além deste critério, a convergência foi testada através de um número de iterações adicionais e verificação da variação da solução.

A opção *coupled, including volume fractions*, indicada na Tabela 3.6, significa que as equações que descrevem a pressão e a velocidade serão resolvidas conjuntamente com as equações que descrevem fração volumétrica de cada fase. A abordagem pseudo transiente indicada nesta tabela refere-se, de fato, a um método de relaxamento para solução do conjunto das equações diferenciais acopladas, sendo que a opção *high order term relaxation* refere-se à intensidade do fator de relaxação adotado.

Tabela 3.6: Principais parâmetros utilizados para configuração da simulação CFD do reator de hidrogenação seletiva de MAPD - Parte II.

Condições de contorno:	
Entradas:	Mass-flow-inlet
Direção do fluxo de alimentação:	-1 (Y) Define um fluxo material de alimentação A alimentação se dá na direção do eixo Y, mas no sentido inverso deste eixo
Saída: Pressure outlet	
Especificação da direção do fluxo reverso:	From Neighboring cell Fluxos reversos na superfície de saída serão calculados considerando o sentido de fluxo das células vizinhas
Método de especificação de turbulência:	Intensity and viscosity ratio Abordagem para cálculo da viscosidade turbulenta
Paredes: No heat flux	
Material:	Steel Material da parede do reator (aço carbono)
Condição de cisalhamento:	No slip É assumido que as camadas de fluido próximas às paredes têm velocidades nulas
Movimentação de paredes:	Stationary wall As paredes são estacionárias
Solver (motor de cálculo):	
Critério absoluto de convergência:	1.10^{-5} Medida do erro de uma dada iteração comparado com o maior erro das cinco primeiras iterações
Método:	
Esquema:	Coupled, including volume fractions Conjunto de equações resolvidas conjuntamente
Abordagem temporal:	Pseudo transient Fator de relaxação do para facilitar convergência
Tipo de relaxação:	High order term relaxation (default) Medida do tamanho dos parâmetros de relaxação
Discretização espacial:	
Gradiente:	Green-Gauss node based Abordagem numérica para definir os gradientes
Pressão:	Presto! Estratégia numérica para obter por interpolação a pressão na superfície das células da malha
Abordagem:	Second order upwind Método de segunda ordem para discretização das equações
Opções de cálculo:	
Método de incremento de tempo:	Automatic Ajusta o pseudo intervalo de tempo automaticamente para maximizar a velocidade sem comprometer a convergência
Fator de escala do tempo:	0,5 Máximo fator de correção do pseudo intervalo de tempo
Método do comprimento de escala:	Conservative Medida da agressividade no ajuste do tempo

O gradiente de uma determinada variável(θ), simbolizado por $\nabla\theta$, é empregado na discretização dos termos de convecção e difusão das equações de conservação de fluxo. Como indicado na Tabela 3.6, o método adotado para o cálculo do gradiente foi o *green-Gauss Node-Based*, detalhado nas Equações 3.25 e 3.26.

O método de discretização da pressão adotado foi o PRESTO! (Opção de escalonamento de pressão, do inglês *PREssure STaggering Option*), esquema recomendado para todas as simulações em que é utilizado o esquema multifásico VOF ou para escoamentos com alta turbulência ou alta velocidade de rotação e fluxos em domínios fortemente curvados (ANSYS, 2014).

Com relação às opções de cálculos, são destacados na Tabela 3.6 os valores de incremento de tempo, fator de escala de tempo e método de comprimento de escala. Estes parâmetros estão relacionados com os fatores de relaxação para a solução do conjunto de equações e com a forma como eles são alterados ao longo das iterações. É importante observar que o tempo a que estes parâmetros se refere não é o tempo cronológico real, uma vez que a simulação é conduzida em estado estacionário, mas o tempo computacional numa abordagem pseudo transiente, de modo a prevenir a divergência dos cálculos iterativos. Quanto maior o fator de escala de tempo e menos conservativo for o método de comprimento de escala, maior será a velocidade de convergência, porém também maior será a possibilidade de divergência. Com o incremento de tempo automático, o software irá analisar a tendência à convergência e ajustar o tempo para maximizar a velocidade de convergência, com mínima possibilidade de divergência.

As taxas de transferência de massa dos hidrocarbonetos (MA, PD, propano e propeno) entre as fases no interior do leito catalítico (vaporização de hidrocarbonetos devido ao aumento da temperatura) foram determinadas por equações empíricas, desenvolvidas a partir do modelo termodinâmico de Soave-Redlich-Kwong (SRK) e largamente empregado para representação de hidrocarbonetos não polares (RAMDHAREE; MUZENDA; BELAID, 2013). Portanto, através do uso de UDF's, foi definida pelo programa as taxas de transferência de massa de hidrocarbonetos entre as fases via interpolação de um modelo empírico, obtido pelo ajuste de uma equação não fenomenológica aos dados obtidos por simulação (utilizando o modelo de SRK). Na medida em que a reação avança ao longo do leito, a temperatura aumenta e determinados componentes são consumidos, enquanto outros são gerados. Desta forma a taxa de transferência de propeno, propano, MA e PD entre as fases é fundamental para a representação dos fenômenos que ocorrem no interior do reator, já que influenciam na velocidade do escoamento e taxas de reação.

A abordagem a ser empregada para a predição da taxa de transferência de hidrogênio entre as fases, e executada através de uma UDF, foi explanada na seção 3.7 (*Determinação da Solubilidade do Hidrogênio na Mistura Líquida Reacional*).

Para a contabilização da energia liberada pelas reações químicas que ocorrem no reator estudado, foram consideradas as entalpias molares padrão de formação do MA (H_{MA}°), PD (H_{PD}°), propano (H_{PA}°) e propeno (H_{PE}°) discriminadas na Tabela 3.7. Naturalmente, a entalpia padrão de formação do hidrogênio, assim como de todas as substâncias simples, é nula.

A densidade, a viscosidade e a capacidade calorífica específica de cada componente da fase líquida foram estimadas pelo software utilizado na simulação CFD através da interpolação da curva resultante do ajuste polinomial dos dados informados. Para tanto, foram introduzidos no software Ansys Fluent diversos valores para os pares temperatura/propriedade de cada substância obtidos da literatura (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997). Isto está pré-configurada no software, que oferece a opção para se fornecer os pares temperatura/propriedade (viscosidade, densidade, capacidade calorífica específica etc) e internamente ajusta o polinômio que foi utilizado na simulação para prever os valores destas propriedades para cada componente em diferentes temperaturas e para a mistura líquida, através de uma lei de mistura.

Tabela 3.7: Entalpias padrão de formação dos compostos envolvidos nas reações químicas do reator de hidrogenação seletiva de MAPD.

Propriedade	Valor
H_{MA}°	1,849E+08 J/kgmol
H_{PD}°	1,905E+08 J/kgmol
H_{PA}°	-1,039E+08 J/kgmol
H_{PE}°	2,000E+07 J/kgmol

Fonte: (WU, 2011)

Desta forma, através da interpolação do polinômio obtido com os valores da densidade, viscosidade e capacidade calorífica de cada substância na fase líquida, o software utilizado para a simulação CFD irá inferir, para cada célula da malha, os valores destas propriedades para as diversas substâncias presentes nesta fase e para a mistura reacional, através de uma regra de mistura, que consistiu na ponderação pela fração volumétrica de cada substância presente.

De modo a minimizar o tempo de processamento computacional requerido, foi tomada como concentração de saída do reator a média, ponderada pela vazão mássica, da concentração da molécula de interesse na seção transversal do reator localizada 50 mm abaixo do leito catalítico. A mesma abordagem foi adotada para as demais propriedades da mistura reacional. Este procedimento se justifica pelo fato de não haver mais reações na região abaixo do leito catalítico, de modo que não mais ocorrem alterações das composições, das temperatura ou da fração vaporizada na região do domínio denominada aqui de *body 3* (descrita na Figura 3.16).

Caso considerássemos como concentração de saída aquela obtida na tubulação efluente do reator através da simulação CFD, onde há uma turbulência relativamente grande e a complexidade da geometria exige um refinamento maior da malha, certamente o tempo de processamento requerido para estabilizar o valor de saída da simulação seria significativamente maior, sem que isso tivesse influência sobre os perfis de concentração e temperatura do leito catalítico.

3.9.5 Recursos computacionais utilizados

Uma vez que foi utilizado um software comercial para realizar as simulações CFD, esta pesquisa fez uso da licença do software Ansys Fluent.

As características do reator investigado e os dados operacionais foram fornecidas pela empresa onde o sistema industrial de purificação de propeno grau polímero opera continuamente, equipado com os instrumentos de monitoramento das variáveis requeridas por esta investigação.

A modelagem CFD foi configurada de modo que o seu processamento pudesse ser executado em um desktop cujas características de hardware e sistema operacional estão discriminadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Características do desktop utilizado nas simulações CFD.

Fabricante/modelo do processador:	Intel i7-3770S
Memória Cache:	8 MB
Conjunto de instruções:	64-bit
Litografia:	22 nm
Número de núcleos físicos do processador:	4
Máxima frequência no modo turbo:	3,9 GHz
Memória RAM:	16 GB
Tipo de memória:	DDR3 1600 MHz
Número de canais de memória:	2
Largura máxima da banda de memória:	25,6 GB/s
Sistema operacional:	MS Windows 8.1 pro 64 bits
Sistema de arrefecimento do processador:	Ventilação por exaustor.

Através desta plataforma CFD, com a discretização adotada para o domínio, empregando-se as UDF's pré-compiladas necessárias para representar os fenômenos envolvidos e com as configurações adotadas na simulação CFD, foi possível realizar, em média, 1600 iterações por hora, processando com os quatro cores do processador em paralelo, com a temperatura dos núcleos em 60°C.

3.10 Testes de Sensibilidade das Simulações

Configurada a simulação CFD, foram realizados testes da sua sensibilidade quanto a diversos parâmetros, conforme descrito a seguir, objetivando garantir a independência dos valores de saída da simulação em relação a estes fatores. Para isso, foram utilizados dados típicos do processo em estudo, representando uma simulação padrão do sistema.

- **Sensibilidade de malha**

Discretizou-se o domínio em 2 milhões de tetraedros e realizou-se a simulação CFD em condições típicas de operação deste reator. Quanto aos parâmetros dos modelos cinéticos e de desativação catalítica, utilizou-se para esta análise valores arbitrários.

Em seguida, foi feita uma nova discretização do domínio com um número de tetraedros correspondendo a 75 % da quantidade de tetraedros da simulação anterior (1,5 milhões de tetraedros). Realizada a simulação nas mesmas condições de processo e com os mesmos demais parâmetros de configuração, comparou-se todos os resultados das duas simulações (perfil de temperatura e composição de saída) e verificou-se se alguma destas respostas apresentavam diferenças superiores a 1 % em relação à simulação anterior. Nos casos positivo, foi realizada novamente a simulação com uma discretização do domínio em um maior número de tetraedros (25 % maior do que o maior número de tetraedros utilizados) e nas mesmas condições até se verificar que os resultados estão invariantes com o número de tetraedros, de acordo com o critério adotado, com o número de tetraedros nos quais foi subdividido o domínio. Nos casos negativo, de forma análoga, foi realizada novamente a simulação com uma discretização do domínio em um menor número de tetraedros (25 % menor do que o menor número de tetraedros utilizados) e nas mesmas condições até se verificar que os resultados começam a variar, segundo o critério adotado, com o número de tetraedros nos quais foi subdividido o domínio.

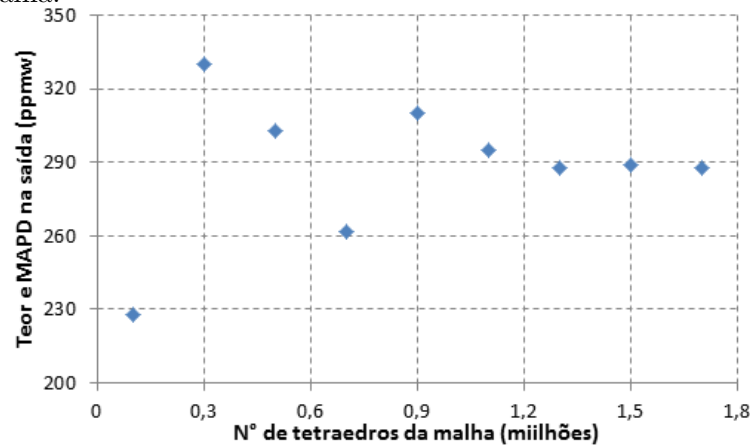
Para ilustrar o conceito empregado na metodologia, é apresentado esquematicamente na Figura 3.20 um gráfico com os resultados hipotéticos de um determinado valor de saída da simulação (teor de MAPD na saída) em relação ao número de tetraedros no qual foi dividido domínio. Neste exemplo didático, vemos que o valor de saída não sofre influência do refinamento da malha quando o número de tetraedros é superior a 1,3 milhões. Portanto, no caso específico deste exemplo, não é recomendável utilizar uma malha com uma quantidade de tetraedros inferior a 1,3 milhões.

- **Sensibilidade quanto à discretização do tempo**

A simulação não foi transiente, a abordagem temporal adotada foi a pseudo transiente. A solução pseudo transiente se constitui, na verdade, em uma forma de relaxamento implícita para casos estacionários. Ele permite aos usuários obter soluções de forma mais rápida e mais robusta, especialmente para malhas altamente ani-

sotrópicas (suas propriedades podem ser diferentes a depender da direção x, y ou z). Em geral, o tempo requerido para cada iteração é um pouco maior comparativamente ao método transiente, porém o número de iterações necessárias para a convergência é muito menor.

Figura 3.20: Exemplo ilustrativo da análise de sensibilidade da simulação CFD em relação ao refinamento da malha.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

O principal inconveniente da abordagem transiente é o elevado requerimento de recurso computacional, uma vez que para a maioria dos problemas a discretização do tempo deve ser em torno de $1/1000$ s para se ter uma precisão adequada e estabilidade da solução. Uma forma preliminar de avaliar o intervalo de tempo necessário é através do *courant number*, que consiste na razão entre o *pseudo time step* (passo de tempo utilizado na simulação) e o tempo necessário para o fluido percorrer o comprimento de uma célula da malha (comprimento característico do tetraedro dividido pela velocidade média do fluido). Idealmente o *courant number* deve ser menor que 1.

O fator de escala de tempo, que pode ser interpretado como um fator de relaxação ou ainda um corretor do *pseudo time step*, é um fator que pode ser ajustado de forma a acelerar a convergência, porém um valor relativamente alto pode comprometer a precisão e a estabilidade da solução.

De forma similar ao teste de sensibilidade da malha, o fator de escala de tempo foi alterado na simulação padrão até que se identifique o maior valor deste fator que não comprometa a estabilidade da solução e torne os resultados da simulação invariantes dentro de um intervalo de 1 %.

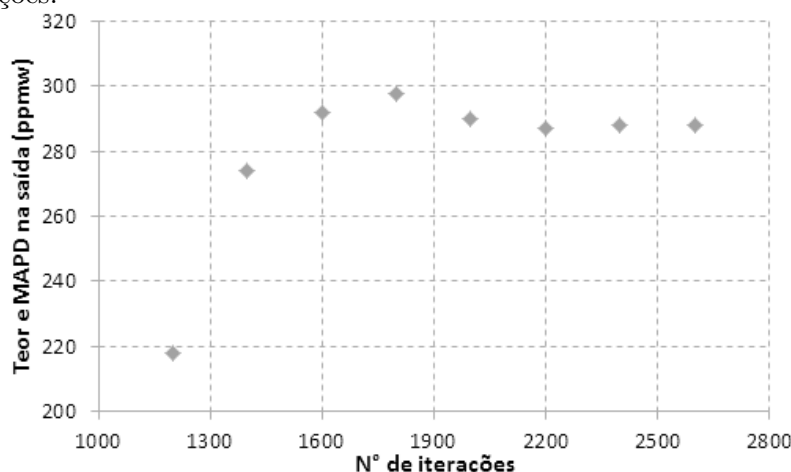
• Sensibilidade em relação ao número de iterações

Os principais critérios de convergência para as simulações são o balanço material global, que não deverá ter uma diferença superior a 0,1 % e os resíduos da equação de continuidade, dos balanços materiais por componente e do balanço energético, que não deverão ser superiores a 10^{-4} .

Mesmo atendendo a estes critérios, é importante garantir a representatividade da solução obtida, isto é, certificar-se de que estes critérios continuem sendo atendidos e os valores de saída da simulação não variem significativamente caso sejam feitas iterações adicionais. Desta forma, para cada uma das simulações feitas, uma vez atendidos os critérios de convergência do software, mais 1000 iterações foram realizadas de modo a garantir a invariância dos valores de saída da simulação. Em caso negativo, este procedimento foi repetido até que constate o atendimento aos critérios de convergência e invariância da solução.

Para ilustrar o conceito da metodologia empregada, é apresentado esquematicamente na Figura 3.21 um gráfico com os resultados de um determinado valor de saída da simulação (teor de MAPD na saída) em relação ao número de iterações, sendo que todos os demais parâmetros da simulação permaneceram inalterados (dados de entrada, malha utilizada, abordagem temporal, fatores de relaxação etc).

Figura 3.21: Exemplo ilustrativo da análise de sensibilidade da simulação CFD em relação ao número de iterações.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Neste exemplo ilustrativo, vemos que o valor de saída da simulação (teor de MAPD na saída do reator) não apresenta mais variações quando o número de iterações é maior ou igual a 2200. Portanto, neste caso específico, não se recomenda dar a simulação por encerrada antes de 2200 iterações, mesmo que os parâmetros de convergência do programa sinalize para atingimento da solução final.

3.11 Algoritmo Empregado para Regressão de Parâmetros

Os modelos cinéticos e de desativação catalítica tiveram seus parâmetros regredidos através da utilização de dados operacionais, que atendam aos critérios estatísticos de estabilidade do sistema. Esta regressão foi feita com o emprego do algoritmo de Marquardt-

Levenberg, apropriado para regressão de parâmetros múltiplos de equações não lineares (FROMENT; BISCHOFF, 1990). A matriz dos desvios do ajuste foi obtida através da comparação entre os valores medidos e preditos das variáveis de saída do reator (temperaturas ao longo do leito, teor de propano na saída, diferencial de pressão do reator e teor de MAPD na saída).

O método de Marquardt-Levenberg (MML) fornece uma solução numérica para o problema de minimização dos valores da matriz dos desvios de uma função objetiva, podendo ser não-linear, variando os valores de um conjunto de parâmetros da função. O MML oscila entre o Algoritmo de Gauss-Newton (AGN) e o método de gradiente descendente. O MML é mais robusto que o AGN, significando que geralmente o método converge para uma solução, mesmo partindo de um valor inicial muito longe de um mínimo global. Por outro lado, para funções bem comportadas, por exemplo funções polinomiais de baixa ordem, e parâmetros iniciais razoáveis, o MML tem convergência mais lenta do que o algoritmo de Gauss-Newton e exige mais recursos computacionais (DANNENHAUER, 2010).

Considerando o conjunto de dados (y_i) e os parâmetros β da curva do modelo $f(x_i, \beta)$, é feita a otimização destes parâmetros de modo que a soma dos quadrados dos desvios torne-se mínima, como ilustra a Equação (3.28).

$$S(\beta) = \sum_{i=1}^m [y_i - f(x_i, \beta)]^2 \quad (3.28)$$

À semelhança de outros métodos de minimização numérica, o MML é um processo iterativo, representado pela Equação (3.29). Para iniciar a minimização, é necessário fornecer um valor inicial para o vetor dos parâmetros, β . A cada iteração, o vetor parâmetro β é substituído pelo novo vetor estimado, $\beta + \delta$. Para determinar δ , as funções $f(x_i, \beta + \delta)$ são aproximadas pelas suas linearizações $f(x_i, \beta + \delta) \approx f(x_i, \beta) + J_i \delta$, onde o vetor incremento Δ é a solução para a Equação 3.29 (DANNENHAUER, 2010).

$$((J^T J) + C \text{diag}(J^T J)) \Delta = J^T r \quad (3.29)$$

Nesta equação, \mathbf{r} é o vetor dos resíduos $(y_i - f(x_i, \beta))$, \mathbf{C} é o fator de amortecimento e \mathbf{J} é a matriz Jacobiana para um dado β . O sobrescrito denota a matriz transposta. O algoritmo terá convergido quando cada um dos elementos do vetor incremento tiver valor absoluto inferior ao desvio máximo admissível.

As derivadas das funções em relação aos seus parâmetros ajustáveis (β), que integram a matriz Jacobiana, foram obtidas numericamente através de aproximações, isto é, através de simulação foi obtido o valor da função para um dado conjunto de parâmetros β e novamente obtido o valor resultante desta simulação com o mesmo conjunto de parâmetros, com exceção do valor do parâmetro β_i , cujo valor original foi multiplicado por 1,01. Assim, a derivada da função em relação a β_i foi obtida pela diferença dos valores da função dividida por $0,01\beta_i$.

Na primeira iteração, o valor do fator de amortecimento (C) utilizado foi 10 e, quando os desvios de uma determinada iteração apresentaram tendência de queda, este fator foi dividido por 10, no caso contrário, o fator de amortecimento foi multiplicado por 10.

3.12 Validação dos Modelos Cinético e de Desativação

Uma vez regredidos os parâmetros dos modelos cinéticos e dos modelos de desativação catalítica selecionados, o próximo passo foi realizar a validação deste modelo, confrontando os valores preditos com os valores medidos, utilizando para isso conjuntos de dados operacionais não empregados na etapa de regressão dos parâmetros destes modelos. Este conjunto de dados foi utilizado exclusivamente para aferição do modelo, não tendo sido empregado para eventuais ajustes dos parâmetros já regredidos para estes modelos. Os dados operacionais para validação dos modelos foram escolhidos de forma randômica dentre o conjunto de dados disponíveis e de forma que cubra a “janela operacional” de interesse (BERK, 2008).

Assim, foram utilizados dados operacionais de uma campanha do reator estudado, porém uma campanha diferente daquela utilizada para a regressão dos parâmetros. De forma análoga à metodologia utilizada para a regressão dos parâmetros, somente foram empregados os dados operacionais nos quais tanto o teor de MA quanto o de PD na saída do reator estivessem acima de 200 ppmV e as condições operacionais se apresentem estáveis por, pelo menos, duas horas.

Os modelos cinéticos e de desativação catalítica estão relacionados entre si e devem ser usados conjuntamente para prever o perfil de temperatura do leito e concentração de saída dos componentes envolvidos na reação. Baseado nisso, as variáveis de saída que foram utilizadas para avaliar o afastamento da modelagem em relação ao sistema estudado foram as temperaturas medidas ao longo do leito e na saída, bem como as concentrações de MA, PD e propano na saída do reator.

Para análise quantitativa dos desvios na predição de concentração de determinado reagente, foram utilizados os desvios padronizados percentuais, definidos aqui como sendo a

diferença entre os valores predito e medido na saída do reator, dividido pelo valor medido na entrada do reator, multiplicados por 100. Desta forma, este desvio traduz o percentual de determinado componente alimentado ao reator que não reagiu (ou que reagiu além do previsto) comparativamente ao modelo cinético, constituindo-se, portanto, na diferença entre as conversões medida e predita de um determinado reagente.

Este conceito para o desvio padronizado percentual do reagente i (DN_i) está apresentado na Equação (3.30), na qual Cp_i representa a concentração predita do reagente i na saída do reator, Cm_i simboliza a concentração medida do reagente i na saída do reator e Ce_i é a concentração medida do reagente i na entrada do reator.

$$DN_i(\%) = \frac{(Cp_i - Cm_i)}{Ce_i} 100 \quad (3.30)$$

Com relação ao perfil de temperatura, o desvio foi contabilizado através da diferença entre os valores predito e medido da temperatura num determinado ponto do reator. Sempre foram usados valores de temperatura absoluta. Este conceito para o desvio de temperatura para um determinado ponto n do leito catalítico (DT_n) está representado na Equação (3.31), na qual Tp_n representa a temperatura absoluta predita no ponto n e Tm_n é a temperatura absoluta medida no ponto n .

$$DT_n = Tp_n - Tm_n \quad (3.31)$$

Para se determinar quão bem o modelo prediz o comportamento do reator foram realizados testes estatísticos, em especial o r^2 e a análise da variância dos resíduos padronizados. Estas avaliações estatísticas foram realizadas utilizando-se o software Minitab 15. Nesta etapa foram analisadas a normalidade dos resíduos e também a capacidade do modelo de atender, dentro de um intervalo de confiança de 95 %, ao desvio máximo admissível, que é um requerimento do sistema.

A verificação da aderência dos desvios à distribuição normal, aliada à análise gráfica dos resíduos padronizados, foi importante para identificar eventuais tendências dos desvios, o que poderia indicar uma inadequação do modelo (PINEIRO et al., 2008). Por isso, representamos em gráficos os valores medidos (eixo Y) e preditos (eixo X) dos valores de saída.

3.13 Metodologia Aplicada para Quantificar os Ganhos com Otimização

A metodologia aplicada para quantificar o potencial de captura financeira do sistema investigado tem como base a sensibilidade do ganho financeiro da operação deste sistema em relação à quantidade de propeno hidrogenado e reprocessado. A quantidade de propeno hidrogenado neste sistema é medido indiretamente através do aumento da concentração de propano na saída do reator em relação a sua alimentação.

Consideramos hipoteticamente dois cenários cujas bases de cálculo estão detalhadas a seguir:

- No primeiro destes cenários, o caso base, a vazão de alimentação para o reator é 78,0 t/h (vazão de reciclo mais carga fresca), com concentração de propano na alimentação de 4,3% mássico e concentração de propano na saída de 4,88% mássico. Isto resulta em uma perda de propeno por hidrogenação de 450 kg/h, o que significa a perda de oportunidade de venda deste propeno que se encontrava na fase final de especificação.
- No segundo cenário hipotético (a título de exemplo), no qual o reator de hidrogenação de MAPD apresenta com maior seletividade, temos a mesma vazão de alimentação para este reator (78,0 t/h) e igual concentração de propano na alimentação (4,3% mássico). Porém agora a concentração de propano na saída é de 4,56% mássico. Este caso resulta em uma perda de propeno por hidrogenação de 200 kg/h.

A diferença entre estes dois cenários resulta no reprocessamento adicional de 250 kg/h de propano no primeiro cenário. Já no segundo cenário, esta quantidade permaneceria como propeno (não seria hidrogenado) e seria enviada, na forma de propeno, diretamente para tanque de produto especificado para cliente.

O custo deste reprocessamento adicional de propano pelos fornos de pirólise é composto por diversos fatores, sendo os principais deles o custo da energia e a perda com o rendimento da pirólise do propano em produtos nobres. Utilizando valores típicos atualmente praticados, a título de ilustração, foi considerado que o custo energético para reprocessamento do propano é 0,285 Reais/kg e a receita líquida com a venda dos produtos oriundos da pirólise do propano é 3,02 Reais/kg, além disso foi assumido que a receita líquida com a venda de propeno (excluindo impostos e custos logísticos) é de 3,96 Reais/kg.

3.14 Estratégia Proposta para Otimização do Reator Industrial

Uma vez que se trata de um reator operando industrialmente, como explicado na seção 3.4, as variáveis passíveis de serem manipuladas pelo operador no reator em estudo são a pressão do reator, a razão de recirculação da vazão de saída do reator e a vazão de hidrogênio.

A definição da vazão de carga da planta industrial (e conseqüentemente do reator de hidrogenação de MAPD) é uma prerrogativa do plano de produção, dependendo portanto de fatores comerciais e de logística, o controle da razão de recirculação significa na prática o ajuste da vazão de recirculação deste reator, visto que o operador não tem autonomia para alterar a vazão de carga da planta industrial, exceto por razões de segurança de processo.

Especificamente no reator em estudo, limitações estruturais dos equipamentos deste sistema industrial restringem o aumento da pressão. Por esta razão a pressão do reator oscila normalmente entre 19,6 e 19,8 kgf/cm²g (2023 e 2043 kPa), variação pouco significativa, embora seja considerada na simulação CFD realizada. Desta forma, a influência da variação da pressão deste sistema na cinética da reação de hidrogenação de MAPD em fase líquida não foi investigada.

Além disso, a temperatura de carga do reator é definida por trocadores de calor que utiliza fluido de resfriamento a temperatura ambiente, em grande excesso de vazão em relação ao fluido quente, de modo que a temperatura de carga oscila tipicamente entre 26 e 28°C. Portanto, as variáveis que o operador efetivamente pode controlar são a vazão de recirculação e a vazão de hidrogênio para o reator.

Naturalmente, na etapa de projeto do reator trickle bed diversas outras variáveis são consideradas, tais como razão altura/diâmetro, volume do reator, sentido de escoamento da fase gasosa etc.

Assim sendo, utilizando os modelos cinéticos desenvolvidos neste estudo, foi possível obter uma superfície de respostas para este sistema, aplicável a uma dada condição de processo para a carga fresca. Esta superfície de respostas, portanto, é aplicável para esta determinada condição de carga fresca e grau de desativação do leito catalítico e permitirá identificar a variação da conversão e seletividade deste leito, uma vez alteradas as variáveis manipuláveis do reator (vazão de recirculação e vazão de hidrogênio). Este exercício visa também ilustrar a aplicação desta metodologia, que permite apresentar de maneira gráfica o sentido recomendado de alteração das variáveis manipuláveis, a depender do objetivo (conversão de MAPD ou seletividade).

As variáveis alteradas foram a vazão de recirculação e a vazão de hidrogênio. As demais variáveis de entrada (vazão de carga fresca, teores de MAPD, propeno e propano na carga fresca, pressão e temperatura de alimentação) foram mantidas inalteradas. Estão apresentados na Tabela 3.9 os valores das variáveis monitoradas, e que não foram alteradas. Estes valores foram mantidos inalterados em todas as simulações que produziram esta superfície de respostas.

Tabela 3.9: Condições das variáveis de entrada que não foram alteradas nas diversas simulações realizadas para construção da superfície de respostas do sistema.

Variável	Valor
Vazão de carga fresca (kg/h)	34820
Concentração de MA (%Vol)	3,26
Concentração de PD (%Vol)	2,29
Concentração de propano (%Vol)	3,22
Pressão (kgf/cm ² g (kPa))	19,65 (2028)
Temperatura (°C)	26,91

Em estatística, superfície de resposta pressupõe um conjunto de ferramentas matemáticas úteis para a otimização de um processo em que temos a influência de vários fatores em uma variável resposta, ou seja, a superfície de resposta pode ser utilizada para determinar condições ótimas de trabalho ou a sensibilidade da variável resposta (dependente) a mudanças dos níveis das variáveis independentes de interesse. É comum a utilização de técnicas de planejamento de experimentos para se determinar os valores das variáveis independentes dos pontos que comporão esta superfície, de modo a minimizar a quantidade de experimentos necessários e aumentar a representatividade desta superfície nas regiões de maior gradiente.

Neste trabalho, porém, as superfícies de respostas se constituirão apenas em uma forma de visualização do comportamento das variáveis de saída de interesse em função da variação da vazão de recirculação e da vazão de hidrogênio, considerando uma janela típica de operação para o sistema estudado. Esta superfície foi expressa através de um gráfico de contorno.

Os valores das variáveis manipuladas (ou independentes) utilizadas para realizar as simulações, cujos resultados geraram a superfície de respostas estão disponibilizados na Tabela 3.10. A escolha destes valores se deu de forma arbitrária e visou a cobertura relativamente uniforme da janela de operação típica para estas variáveis, referente ao reator em estudo. A vazão de recirculação variou entre 40.000 kg/h e 46.800 kg/h, ao passo que a vazão de hidrogênio oscilou de 99,8 kg/h a 123,0 kg/h.

A simulação CFD do reator de hidrogenação seletiva de MAPD no reator trickle bed estudado, utilizando os modelos cinéticos desenvolvidos e partindo-se da composição de

carga fresca, é um processo iterativo. Isto ocorre porque a composição de carga do reator é função da vazão de hidrogênio alimentado, composição química da carga fresca e também da composição química da corrente de recirculação, que é parte da vazão de saída do reator, justamente o resultado que se pretende obter com a simulação. Assim, esta simulação deve ser repetida tantas vezes quantas forem necessárias, até que o resultado obtido para a composição de saída do reator apresente uma diferença em relação à iteração anterior inferior ao erro máximo admissível.

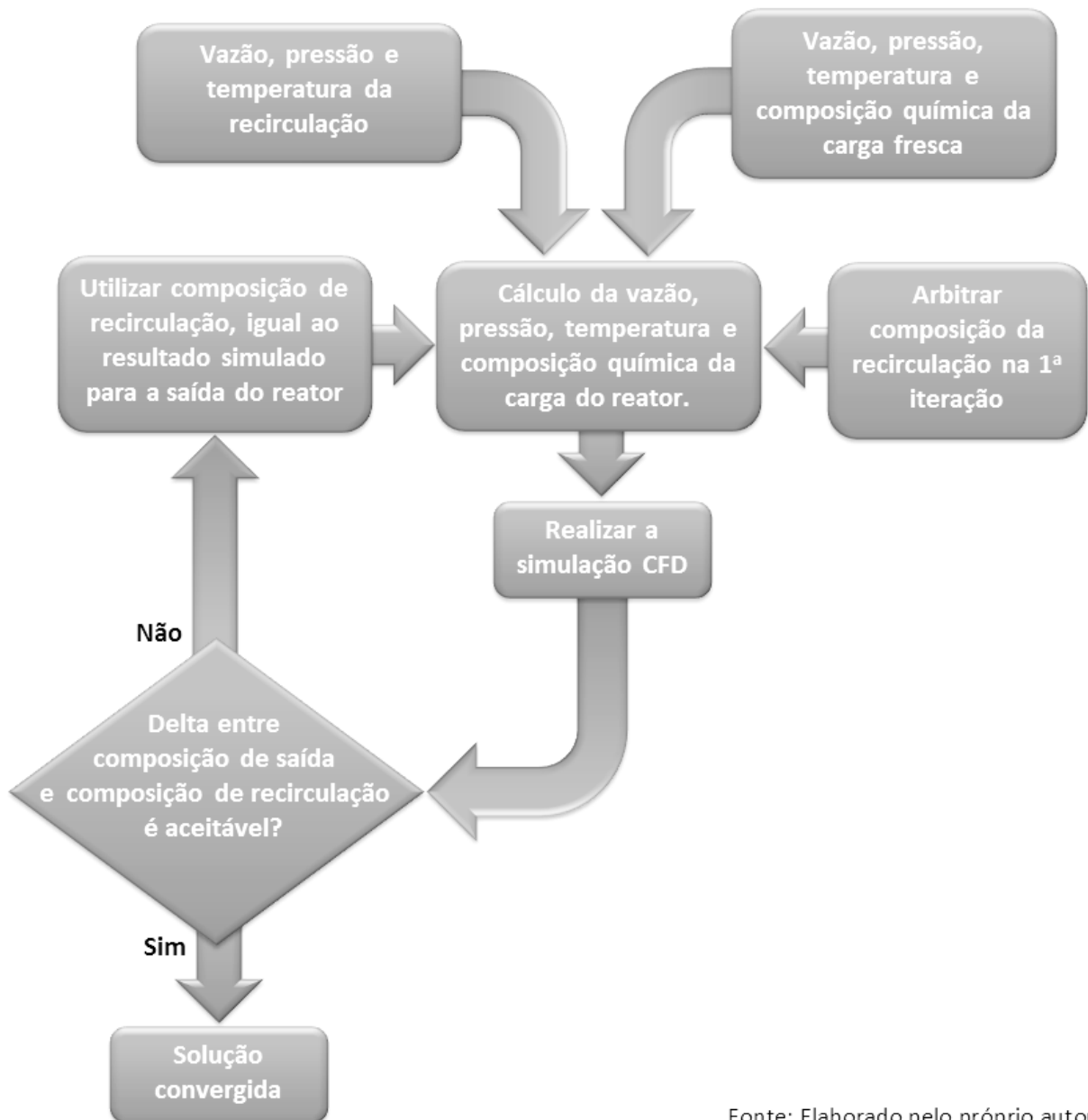
Tabela 3.10: Conjunto dos valores para a vazão de recirculação e vazão de alimentação de hidrogênio utilizados nas diversas simulações realizadas para construção da superfície de respostas do sistema.

Simulação	Vazão de recirculação (kg/h)	Vazão de hidrogênio (kg/h)
1	40000	123,0
2	42000	123,0
3	44200	123,0
4	46800	123,0
5	40000	115,6
6	42000	115,6
7	44200	115,6
8	46800	115,6
9	40000	107,0
10	42000	107,0
11	44200	107,0
12	46800	107,0
13	40000	99,8
14	42000	99,8
15	44200	99,8
16	46800	99,8

Está esquematicamente representada na Figura 3.22 a metodologia empregada para identificar as condições estacionárias do reator. Esta metodologia foi aplicada para cada uma das 16 simulações discriminadas na Tabela 3.10. Como critério para convergência da solução, estabeleceu-se que a diferença entre as frações mássicas de metil acetileno, propadieno, propeno e do propano na saída do reator (fase líquida) e na vazão de recirculação deveria ser menor que 0,5%.

A intenção aqui não foi definir uma superfície de respostas que permita prever o comportamento do sistema em quaisquer valores operacionalmente possíveis de vazão de recirculação e vazão de hidrogênio, até porque isto exigiria explorar também a influência das variáveis não manipuláveis. De modo a ilustrar a aplicação desta metodologia, estas simulações conduzidas para otimização do sistema, permitiram identificar o sentido de atuação das variáveis manipuláveis com foco na maximização da hidrogenação de MAPD (máxima conversão) e da seletividade do leito catalítico (minimização da hidrogenação do propeno), para uma dada condição de processo da carga fresca e estágio da campanha do leito catalítico.

Figura 3.22: Algoritmo simplificado para simulação do reator quando é informada a composição da carga fresca.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor

Será ainda considerado para todas estas simulações o mesmo perfil radial e axial de atividade catalítica para o leito, uma vez que em todas as simulações para otimização deste sistema foi assumido que o leito tem 125 dias de operação, de modo que esta variável não influenciou a análise comparativa entre os resultados das simulações. Com este número de dias de operação, foi possível definir o perfil de atividade catalítica do leito a partir do modelo não fenomenológico desenvolvido para este fim e aplicável estritamente para este leito de catalisador.

É importante salientar que as superfícies de resposta resultantes destes exercícios de otimização são estritamente válidas somente para o sistema em análise, para o tempo especificado de campanha do leito catalítico e para uma “janela operacional” relativamente estreita, que engloba os valores típicos da operação industrial deste reator.

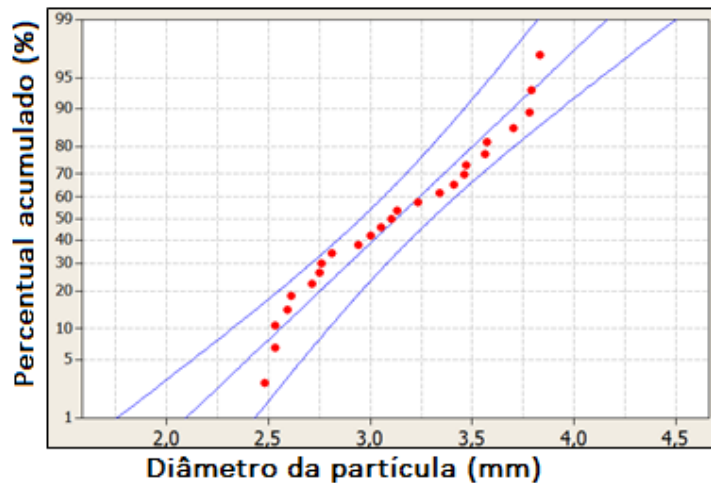
Resultados e Discussão

4.1 Caracterização Experimental do Leito Catalítico

Visando a caracterização do meio poroso (leito catalítico), foram planejados e realizados experimentos laboratoriais. Para tanto, uma amostra do catalisador comercial virgem (que nunca esteve em serviço), do mesmo modelo e do mesmo lote daquele presente no reator industrial, foi utilizada.

Foram medidos os diâmetros de partículas de catalisador de um determinado conjunto, formado por 25 partículas escolhidas aleatoriamente dentro da amostra de trabalho. Utilizando o software Minitab 14, foram tratados os dados assim obtidos. Estes dados apresentaram uma distribuição normal de frequências (p-value: 0,216). O valor médio foi 3,13 mm e o desvio padrão obtido foi 0,44 mm. Nesta amostra, os diâmetros variaram de 2,48 mm a 3,83 mm. Na Figura 4.1 está representada a distribuição de probabilidades e o intervalo de confiança de 95%.

Figura 4.1: Distribuição de probabilidades do diâmetro das partículas da amostra analisada.



O fato de a distribuição ser normal sugere que os diâmetros das partículas variam aleatoriamente em torno de uma média e que há uma probabilidade de 95% de uma determinada medida de diâmetro de partícula ter um afastamento do valor médio igual a duas vezes o valor do desvio padrão, considerando uma quantidade suficientemente grande de eventos.

Os ensaios para medição da permeabilidade do meio catalítico, conduzidos no aparato ilustrado esquematicamente na Figura 3.3, resultaram nos dados apresentados na Tabela 4.1. A velocidade do fluido presente nesta tabela é uma velocidade hipotética, desconsi-

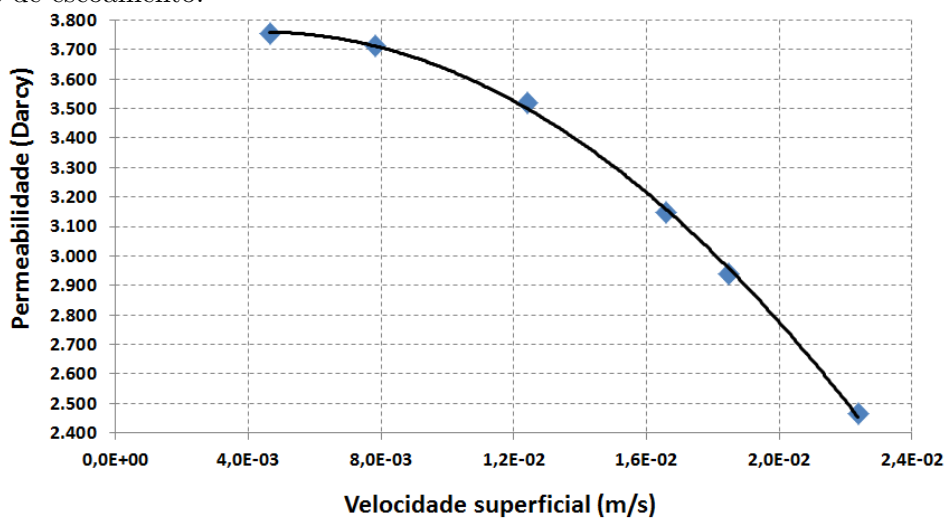
derando a presença do catalisador, ou seja, é a vazão volumétrica total de fluido dividida pela área da seção transversal do cilindro onde está contido o leito catalítico, também denominada velocidade superficial (v). Outra abordagem seria usar a velocidade intersticial média (u), ou seja, a velocidade média pelos interstícios do meio poroso. A velocidade intersticial é obtida dividindo-se a velocidade superficial pela porosidade do meio.

Tabela 4.1: Medidas experimentais dos ensaios para caracterização do meio poroso e resultados dos cálculos de permeabilidade.

Variável	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6
Coluna d'água (m)	0,027	0,046	0,077	0,115	0,137	0,198
Vazão de água (m ³ /s)	3,23E-05	5,43E-05	8,62E-05	1,15E-04	1,28E-04	1,55E-04
Permeabilidade (m ²)	3,80E-09	3,76E-09	3,56E-09	3,19E-09	2,98E-09	2,50E-09
Permeabilidade (Darcy)	3754,2	3712,5	3518,0	3147,9	2940,5	2464,3
Número de Reynolds	18,6	31,4	49,8	66,5	74,0	89,6
Velocidade superficial (m/s)	4,65E-03	7,83E-03	1,24E-02	1,66E-02	1,85E-02	2,24E-02
Varição de pressão (N/m ²)	264,67	450,93	754,81	1127,31	1342,97	1940,94

A relação entre os valores da permeabilidade e velocidade superficial praticada está expressa graficamente na Figura 4.2. Observa-se que para os valores de velocidades e Reynolds praticados os resultados das medidas da permeabilidade não permanecem constantes, que é uma premissa para a validade da equação de Darcy. Isto sinaliza que o valor da permeabilidade do leito catalítico a ser empregado na simulação CFD deve ser função das velocidades praticadas.

Figura 4.2: Valores de permeabilidade do leito catalítico obtidos em laboratório em função da velocidade de escoamento.



Considerando as velocidades superficiais do escoamento bifásico normalmente praticadas nos reatores trickle bed que utilizam este leito catalítico, percebemos que a equação de Darcy e as correlações de predição para a permeabilidade nestes leitos catalíticos de-

vem ser analisadas criticamente, preferindo-se a avaliação experimental. Outros autores chegaram a conclusões semelhantes, para diferentes tipos de meios porosos e faixas de velocidade superficial (WANG; CHEN; LARACHI, 2013), corroborando a necessidade de avaliação empírica da permeabilidade do meio poroso estudado nas condições de processo de interesse, sempre que isto for possível.

Baseado nos dados obtidos, este estudo propõe uma relação quadrática entre a permeabilidade e a velocidade superficial do fluido (Equação (4.1), onde k é a permeabilidade, em Darcy, e v é a velocidade superficial, em m/s). O coeficiente de determinação obtido para o ajuste destes dados ao modelo quadrático (R^2) foi 0,9993, denotando um bom ajuste do modelo sugerido aos dados experimentais. Deve-se observar que esta correlação é válida somente para o meio poroso analisado e para a faixa de variação do número de Reynolds praticada nestes experimentos.

$$k = (-8,3678E + 10)v^2 + (5,0769E + 6)v + 3682,6 \quad (4.1)$$

Esta correlação entre a permeabilidade e velocidade superficial sugerida pelos dados experimentais foi utilizada na simulação CFD do reator industrial de hidrogenação seletiva de MAPD.

Os valores obtidos em laboratório para a porosidade (0,343) e massa específica aparente do leito (647,7 kg/m³) estão próximos dos valores informados pelo fabricante do catalisador (apresentados na Tabela 4.2), considerando leitos onde as partículas estão dispostas randomicamente, apresentando uma diferença inferior a 4%.

Tabela 4.2: Principais propriedades texturais do catalisador utilizado.

Propriedade	Valor
Fração de vazios	0,330
Densidade bulk (kg/m ³)	650

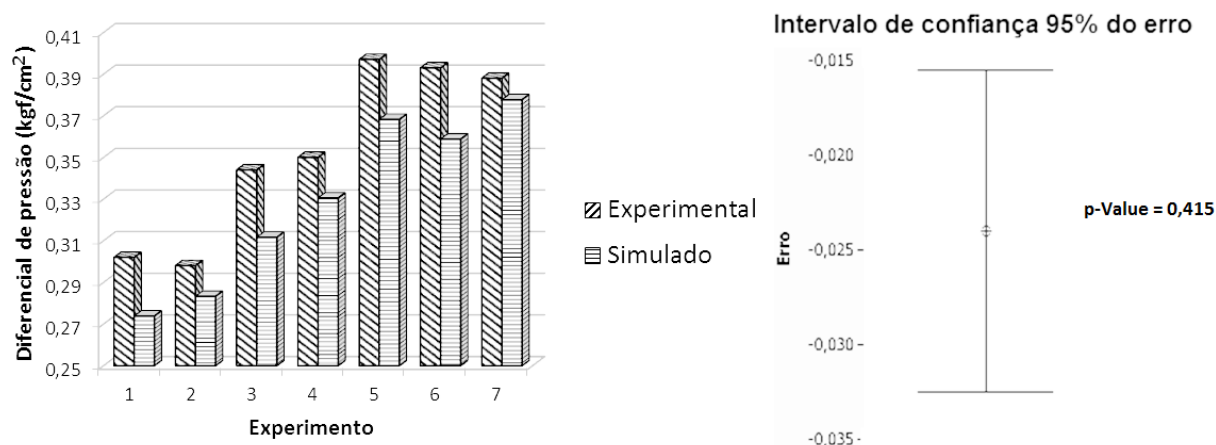
Fonte: Boletim técnico do fabricante do catalisador.

Logo, os resultados evidenciaram que, para a faixa de velocidades superficiais exploradas, a permeabilidade do meio poroso estudado varia com a velocidade superficial, evidenciando que este não é um escoamento darciniano, no qual a permeabilidade independe da velocidade. Baseado nos dados obtidos, este estudo propõe uma relação quadrática entre a permeabilidade e a velocidade superficial do fluido, cujo coeficiente de determinação obtido (R^2) foi de 0,9993.

Visando validar estes parâmetros que caracterizam o meio poroso, foi realizada uma comparação entre os valores do gradiente de pressão experimentais (medidos no reator indus-

trial) e aqueles obtidos através da simulação CFD. Os cenários avaliados contemplaram diferentes condições de processo. Este comparativo encontra-se na Figura 4.3. Observa-se nesta figura que o desvio é pouco significativo (inferior a $0,033 \text{ kgf/cm}^2$), entretanto, os valores experimentais são sempre pouco maiores do que os valores obtidos pelo modelo. Isto é creditado às localizações dos pontos onde são feitas as medidas experimentais de pressão (medidas utilizadas para o cálculo do diferencial de pressão), que incluem o distribuidor de alimentação, o eliminador de vórtex da saída e os bocais de alimentação e saída, ao passo que o modelo determina o diferencial de pressão somente do leito catalítico. Embora estes dispositivos presentes na alimentação e saída do reator sejam projetados para ter um baixo diferencial de pressão, ainda assim oferecem alguma resistência ao escoamento.

Figura 4.3: Comparação entre os valores experimentais (planta industrial) e simulados do gradiente de pressão do reator de hidrogenação seletiva de MAPD.



Aplicando o teste de Anderson-Darling, obtivemos um valor de *p-value* de 0,415 (maior que 0,050), portanto a dispersão dos desvios obedece a uma distribuição normal. Desta forma, podemos associar um intervalo de confiança de 95 % para dispersão destes desvios. Uma vez que o desvio médio dos valores simulados em relação às medidas experimentais praticadas foi de 2,4%, podemos afirmar que o desvio esperado para o valor simulado em 95 % dos casos, considerando um número suficientemente grande de ensaios, está entre $-0,015 \text{ kgf/cm}^2$ (1,47kPa) e $-0,033 \text{ kgf/cm}^2$ (3,24kPa).

A aderência dos valores de diferencial de pressão obtidos com a metodologia apresentada àquelas medidas no reator industrial evidenciam a boa representatividade do modelo de escoamento desenvolvido, baseado na premissa de escoamento não darciniano. Este resultado encontra amparo na literatura, que sugere a aplicação da lei de Darcy somente para sistemas com valores muito baixos de número de Reynolds, tipicamente menores que 10 (VAFAI, 2005).

4.2 Algoritmo das UDF's

A listagem das UDF's desenvolvidas e utilizadas nas simulações CFD deste trabalho estão apresentadas no Apêndice A, onde se encontra a UDF empregada para o cálculo das taxas de transferência de massa entre fases e das taxas de reação (configurada para simular o leite que esteve em operação por 92,6 dias).

4.2.1 Transferência de massa entre fases devido à vaporização dos hidrocarbonetos

Utilizando o software Aspen Hysys no modo estacionário e a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK), foram feitas diversas simulações de equilíbrio líquido-vapor dentro da faixa de variação de interesse da temperatura e da concentração de um dado componente na fase líquida, porém sempre a uma mesma pressão (pressão de operação de saída do reator). Baseado nos resultados destas simulações, foram regredidos os parâmetros de um modelo linear que relaciona a temperatura de equilíbrio com os teores deste dado componente nas fases gasosa e líquida. Esta estratégia se deveu à necessidade de incorporar este modelo ao código da UDF.

A equação de estado de SRK tem tido sucesso nas tentativas de descrever o equilíbrio líquido-vapor de sistemas contendo hidrocarbonetos não polares em uma ampla faixa de temperatura e pressão (desde que afastado das condições críticas), sendo, por isso, frequentemente empregada na solução dos problemas da indústria do petróleo ([RAMDHAREE; MUZENDA; BELAID, 2013](#)).

Nas Equações (4.2), (4.3), (4.4) e (4.5) estão apresentados os resultados do ajuste dos dados simulados a um modelo linear empírico, cujos coeficientes de determinação (R^2) foram respectivamente 0,9931, 0,9948, 0,9911 e 0,9967. Estas são correlações específicas para descrever as composições (frações mássicas) do MA, PD, propeno e propano nas fases líquida e gasosa em função da temperatura (em K) de equilíbrio do sistema. Nestas equações, T simboliza a temperatura absoluta, Yv_i representa a fração mássica do componente i na fase vapor e Yl_i representa a fração mássica do componente i na fase líquida.

Importante salientar que este é um modelo empírico, portanto, aplicável unicamente para o sistema estudado e na faixa de variação das condições operacionais na qual os parâmetros foram regredidos.

$$Yv_{MA} = (0,004316T - 0,675562)Yl_{MA} \quad (4.2)$$

$$Yv_{PD} = (0,003325T - 0,258137)Yl_{PD} \quad (4.3)$$

$$Yv_{PP} = (0,0010601T + 0,6735687)Yl_{PP} \quad (4.4)$$

$$Yv_{PA} = (0,0016691T + 0,3969636)Yl_{PA} \quad (4.5)$$

O algoritmo empregado na UDF define uma taxa de transferência de massa de um dado componente entre as fases (em $\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$) proporcional à diferença entre a concentração deste componente predita na fase vapor pela simulação CFD e a concentração prevista pelo modelo empírico de equilíbrio para esta fase. Desta forma, a taxa transferência de massa deste componente entre as fases não será nula até que o equilíbrio líquido-vapor seja atingido.

4.2.2 *Transferência de massa devido à absorção de hidrogênio pela fase líquida*

Os dados experimentais dos ensaios de equilíbrio de absorção de hidrogênio pela mistura de hidrocarbonetos líquidos no reator de hidrogenação de MAPD, obtidos segundo a metodologia proposta na seção 3.7, estão apresentados na Tabela 4.3.

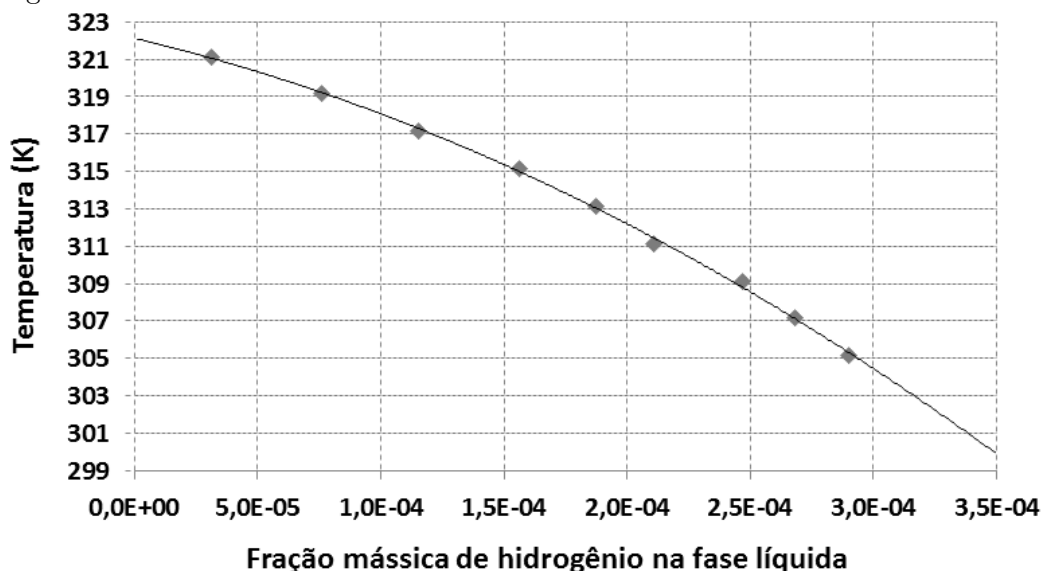
Tabela 4.3: Medidas experimentais dos ensaios para medição de absorção de hidrogênio pela mistura líquida de hidrocarbonetos.

Temperatura (K)	Fração mássica de hidrogênio na fase líquida
305,1	0,00029
307,5	0,00027
309,3	0,00025
311,3	0,00021
313,1	0,00019
315,8	0,00016
317,5	0,00012
319,2	0,00008
321,2	0,00003

Utilizando os dados experimentais presentes nesta Tabela 4.3, é proposta por esta investigação um modelo empírico relacionando a temperatura de equilíbrio da mistura (T , expresso em K) do sistema e a concentração de hidrogênio solubilizado na fase líquida (C_{sH_2} , expresso em fração mássica) conforme descrito pela Equação 4.6. O ajuste dos dados experimentais a este modelo (representado na Figura 4.4) resultou em um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9987, que sugere um bom ajuste do modelo empírico aos dados experimentais.

$$T = (-92.386.758, 1)(C_{sH_2})^2 - (31.136, 24)C_{sH_2} + 322, 117 \quad (4.6)$$

Figura 4.4: Dados de fração mássica de hidrogênio na fase líquida em diversas temperaturas, obtidos para a mistura de hidrocarbonetos e hidrogênio efluente do reator industrial a 19,51 kgf/cm²g.



Deve-se frisar que o modelo resultante tem sua aplicabilidade limitada à mistura de hidrocarbonetos em estudo, na faixa de temperatura na qual seus parâmetros foram regredidos e para o valor de pressão no qual os dados experimentais foram obtidos (19,51 kgf/cm²g (2015 kPa)).

4.2.3 Modelos cinéticos propostos para as taxas de reação

Os modelos cinéticos fenomenológicos para as reações de hidrogenação de MA, PD e propeno, baseados no conceito de LHHW, já acoplados ao modelo de destivação catalítica, resultaram nas fórmulas descritas nas Equações (4.7), (4.8) e (4.9), respectivamente. Os valores de taxas de reação são expressas em kgmol/m³s.

$$r_{MA} = \frac{k_{MA}K_{MA}K_{H_2}[MA][H_2]Act_{MA}}{(1 + \sqrt{K_{H_2}[H_2]} + K_{MA}[MA] + K_{PD}[PD] + K_{PE}[PE] + K_{PA}[PA])^3} \quad (4.7)$$

$$r_{PD} = \frac{k_{PD}K_{PD}K_{H_2}[PD][H_2]Act_{PD}}{(1 + \sqrt{K_{H_2}[H_2]} + K_{MA}[MA] + K_{PD}[PD] + K_{PE}[PE] + K_{PA}[PA])^3} \quad (4.8)$$

$$r_{PE} = \frac{k_{PE}K_{PE}K_{H_2}[PE][H_2]Act_{PE}}{(1 + \sqrt{K_{H_2}[H_2]} + K_{MA}[MA] + K_{PD}[PD] + K_{PE}[PE] + K_{PA}[PA])^3} \quad (4.9)$$

Os parâmetros k_{MA} , k_{PD} e k_{PE} presentes nestas equações são as constantes cinéticas para as reações de hidrogenação de MA, PD e propeno, respectivamente. Estas constantes foram expressas neste trabalho pelas Equações (4.10), (4.11) e (4.12), conforme preconizado por Arrhenius. Nestas equações, AK_i é o fator pré-exponencial da constante cinética da reação de hidrogenação do componente i , EK_i é a energia de ativação necessária para que ocorra a reação de hidrogenação do componente i e R é a constante universal dos gases ideais (8,31 J/mol.K).

$$k_{MA} = AK_{MA}exp(-(EK_{MA}/R)(1.0/T - 1.0/310.0)) \quad (4.10)$$

$$k_{PD} = AK_{PD}exp(-(EK_{PD}/R)(1.0/T - 1.0/310.0)) \quad (4.11)$$

$$k_{PE} = AK_{PE}exp(-(EK_{PE}/R)(1.0/T - 1.0/310.0)) \quad (4.12)$$

As constantes de equilíbrio de adsorção do hidrogênio (K_{H_2}), MA (K_{MA}), PD (K_{PD}), propeno (K_{PE}) e propano (K_{PA}) foram definidas pelas Equações (4.13), (4.14), (4.15), (4.16) e (4.17), respectivamente. Nestas equações, o parâmetro A_i representa o fator pré-exponencial para a constante de equilíbrio de adsorção do componente i e EA_i representa a razão entre as energias de adsorção e de dessorção do componente i (FROMENT; BISCHOFF, 1990).

$$K_{H_2} = A_{H_2} \exp(EA_{H_2}(1.0/T - 1.0/310.0)) \quad (4.13)$$

$$K_{MA} = A_{MA} \exp(EA_{MA}(1.0/T - 1.0/310.0)) \quad (4.14)$$

$$K_{PD} = A_{PD} \exp(EA_{PD}(1.0/T - 1.0/310.0)) \quad (4.15)$$

$$K_{PE} = A_{PE} \exp(EA_{PE}(1.0/T - 1.0/310.0)) \quad (4.16)$$

$$K_{PA} = A_{PA} \exp(EA_{PA}(1.0/T - 1.0/310.0)) \quad (4.17)$$

Como explanado na metodologia, foi adotado um modelo não fenomenológico para descrever a evolução da atividade catalítica do leito, como função do tempo de operação do leito (\mathbf{t} , expresso em dias) e da distância em relação ao início do leito (\mathbf{L} , expresso em m). Esta atividade catalítica é função também da reação para a qual definimos esta atividade. Desta forma, partimos da premissa que a atividade do catalisador em um determinado momento e em um certo ponto do leito pode ser diferente para cada reação em particular e pode evoluir no tempo de forma diferente, a depender da reação para a qual se define esta atividade catalítica.

Com o objetivo de descrever o comportamento do sistema investigado, os valores da atividade catalítica do leito para as reações de hidrogenação de MA (Act_{MA}), PD (Act_{PD}) e propeno (Act_{PE}) são definidos neste estudo respectivamente pelas Equações (4.18), (4.19) e (4.20).

Nestas equações, ZA_{MA} , ZA_{PD} , ZA_{PE} , ZB_{MA} , ZB_{PD} , ZB_{PE} , ZC_{MA} , ZC_{PD} e ZC_{PE} são parâmetros ajustáveis. Sendo que os parâmetros ZA_{MA} , ZA_{PD} e ZA_{PE} podem ser relacionados com a distribuição da perda de atividade ao longo do leito para cada componente em um determinado estágio da campanha (uma vez que corrigem na equação o comprimento em relação ao topo do leito). Os parâmetros ZB_{MA} , ZB_{PD} e ZB_{PE} podem ser interpretados como um corretor da taxa temporal de perda de atividade para a hidrogenação de cada componente (visto que ajustam o impactam do tempo no fator Act). Já os parâmetros ZC_{MA} , ZC_{PD} e ZC_{PE} podem ser associados às características químicas de cada componente.

$$Act_{MA} = (1, 0 / (1, 0 + \exp(ZA_{MA} \cdot L \cdot t^{ZB_{MA}}) / ZC_{MA})) \quad (4.18)$$

$$Act_{PD} = (1, 0 / (1, 0 + \exp(ZA_{PD} \cdot L \cdot t^{ZB_{PD}}) / ZC_{PD})) \quad (4.19)$$

$$Act_{PE} = (1, 0 / (1, 0 + \exp(ZA_{PE} \cdot L \cdot t^{ZB_{PE}}) / ZC_{PE})) \quad (4.20)$$

Como se pode observar, estas equações são massivas em parâmetros ajustáveis. Para a equação de taxa de reação de hidrogenação de cada um dos compostos olefínicos (MA, PD e propeno) há 15 parâmetros ajustáveis, sendo que 10 destes parâmetros são comuns às três equações de taxa de reação e 5 parâmetros específicos para a equação de taxa de reação de cada componente, de modo que os três modelos de taxa de reação estudados têm juntos 25 parâmetros ajustáveis. A lista com todos estes parâmetros é apresentada na Tabela 4.4.

O grau de liberdade é a quantidade de informações independentes que os ensaios experimentais fornecem subtraída do número de parâmetros a serem determinados presentes no modelo que se deseja ajustar a estes dados. Como consequência desse conceito, pode-se interpretar o grau de liberdade como sendo uma medida da dependência das estimativas dos parâmetros regredidos (caracterizada por suas métricas estatísticas) em relação às medidas experimentais realizadas.

Para a regressão dos parâmetros das equações de taxa de reação de hidrogenação de MA, PD e propeno foram utilizadas informações obtidas de 26 ensaios experimentais, realizados no reator industrial, cujos valores estão apresentados no Apêndice B. Os dados de saída das simulações CFD empregados para a regressão dos parâmetros foram as concentrações de MA, PD e propano na saída do reator e o perfil de temperatura ao longo do leito catalítico.

Os teores de MA, PD, propeno, hidrogênio e propano estão relacionados pelo princípio de conservação da massa e pelas reações envolvidas, de modo que somente os teores de MA, PD e propano na saída do reator são independentes. Assim, temos que os 26 ensaios fornecem 78 informações independentes, que serão utilizadas na regressão dos 25 parâmetros ajustáveis dos modelos investigados, portanto, o grau de liberdade para esta regressão é 53.

Tabela 4.4: Lista dos parâmetros empregados nas equações de taxas de reação de hidrogenação de MA, PD e propeno.

Parâmetro	Descrição	Reação para a qual se aplica
AK_{MA}	Fator pré-exponencial da constante cinética da reação de hidrogenação do MA (kgmol/m ³ s)	MA
EK_{MA}	Energia de ativação da reação de hidrogenação do MA dividida por R (K)	MA
Z_{AMA}	Parâmetro espacial do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do MA (m ⁻¹)	MA
Z_{BMA}	Parâmetro temporal do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do MA	MA
Z_{CMA}	Parâmetro molecular do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do MA	MA
AK_{PD}	Fator pré-exponencial da constante cinética da reação de hidrogenação do PD (kgmol/m ³ s)	PD
EK_{PD}	Energia de ativação da reação de hidrogenação do PD dividida por R (K)	PD
Z_{APD}	Parâmetro espacial do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do PD (m ⁻¹)	PD
Z_{BPD}	Parâmetro temporal do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do PD	PD
Z_{CPD}	Parâmetro molecular do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do PD	PD
AK_{PE}	Fator pré-exponencial da constante cinética da reação de hidrogenação do propeno (kgmol/m ³ s)	Propeno
EK_{PE}	Energia de ativação da reação de hidrogenação do propeno dividida por R (K)	Propeno
Z_{APE}	Parâmetro espacial do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do propeno (m ⁻¹)	Propeno
Z_{BPE}	Parâmetro temporal do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do propeno	Propeno
Z_{CPE}	Parâmetro molecular do modelo de desativação catalítica para a hidrogenação do propeno	Propeno
A_{H2}	Fator pré-exponencial para a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio (kgmol/m ³ s)	Todas
E_{AH2}	Razão entre as energias de adsorção e dessorção do hidrogênio	Todas
A_{MA}	Fator pré-exponencial para a constante de equilíbrio de adsorção do MA (kgmol/m ³ s)	Todas
E_{AMA}	Razão entre as energias de adsorção e dessorção do MA	Todas
A_{PD}	Fator pré-exponencial para a constante de equilíbrio de adsorção do PD (kgmol/m ³ s)	Todas
E_{APD}	Razão entre as energias de adsorção e dessorção do PD	Todas
A_{PE}	Fator pré-exponencial para a constante de equilíbrio de adsorção do propeno (kgmol/m ³ s)	Todas
E_{APE}	Razão entre as energias de adsorção e dessorção do propeno	Todas
A_{PA}	Fator pré-exponencial para a constante de equilíbrio de adsorção do propano (kgmol/m ³ s)	Todas
E_{APA}	Razão entre as energias de adsorção e dessorção do propano	Todas

4.3 Análise de Sensibilidade e Avaliação da Malha Gerada

Uma vez que ainda não se tinha os modelos cinéticos definidos nesta fase do trabalho, os parâmetros destes modelos foram arbitrados, assim como a atividade do leito catalítico. Isto se justifica pelo objetivo desta etapa da investigação, que foi identificar a influência da discretização do domínio sobre os resultados da simulação, de modo a definir o número ideal de tetraedros que comporão a malha.

Nas simulações realizadas com este intuito, as condições de alimentação do reator foram mantidas inalteradas, cujos valores estão descrito na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Dados de entrada das simulações CFD para análise de sensibilidade de malha.

Variável	Valor
Pressão:	2.026.170 Pa
Temperatura:	300 K
Vazão de carga:	23,03 kg/s
Fração volumétrica vaporizada:	0,4706
Fração mássica de MA na fase líquida:	0,122
Fração mássica de PD na fase líquida:	0,121
Fração mássica de Propeno na fase líquida:	0,909
Fração mássica de hidrogênio na fase líquida:	0,000315

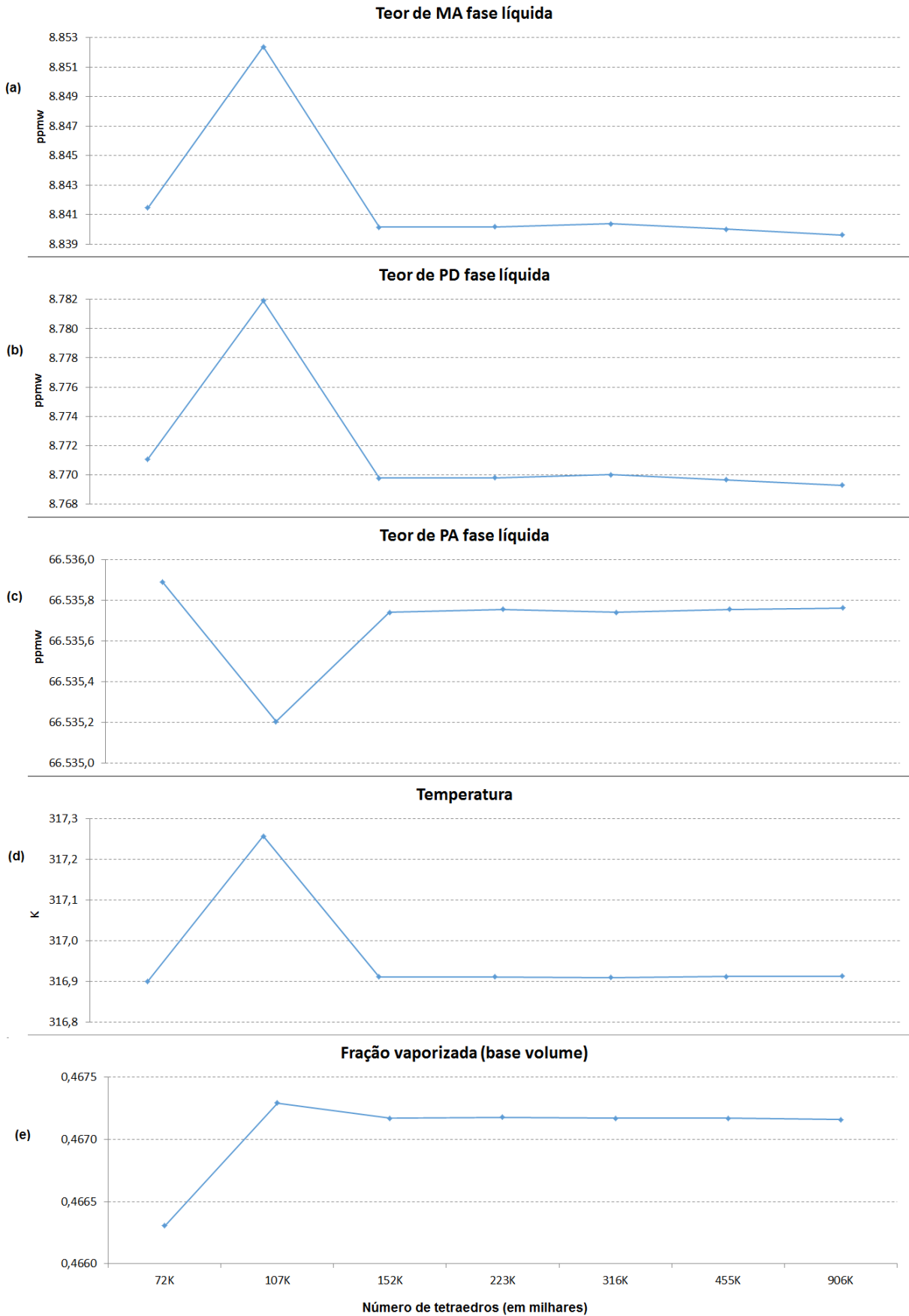
Estas condições operacionais são plausíveis para o reator industrial estudado, encontrando-se dentro da “janela operacional” típica deste sistema, podendo ser observadas em diversos momentos ao longo da campanha deste reator.

Estas simulações foram conduzidas dividindo-se o domínio em quantidades de tetraedros que variavam entre 72 mil a 906 mil, em uma malha tridimensional não estruturada. A simulação foi conduzida em modo estacionário e utilizando as opções de configuração descritas na seção 3.13.

Os valores das principais variáveis de saída da simulação CFD, como função do número de células da malha, estão apresentados na Figura 4.5. O desbalanço material (diferença entre as vazões mássicas totais de entrada e saída) foi inferior a 0,1 %.

Como se observa nesta figura, a partir de 152 mil células tetraédricas não mais se identifica variações significativas nos valores das principais variáveis de saída do reator. O fato de este número relativamente pequeno de tetraedros atender às necessidades desta simulação se deve provavelmente à baixa turbulência do sistema, resultado das velocidades baixas (inferiores a 0,3 m/s) e do efeito do meio poroso na atenuação da quantidade de movimento do escoamento (o meio poroso é modelado no software como um redutor da quantidade de movimento do fluxo mássico).

Figura 4.5: Variação da resposta da simulação à mudança do número de tetraedros resultados da discretização do domínio.



Colabora ainda para a estabilização dos valores de saída da simulação CFD com a subdivisão do domínio em um número relativamente pequeno de tetraedros as características geométricas do leito (que não induz à mudança de direção do fluxo).

Os resultados observados na Figura 4.5 foram obtidos após 5100 iterações, um número de iterações suficientemente grande para não influenciar no resultado, já que o aumento do número de iterações não alterou os valores de saída das simulações além de 0,1 %. De modo a garantir a independência dos resultados de saída da simulação em relação ao número de iterações, procedeu-se a mais 1000 iterações em cada um dos casos (totalizando portanto 6100 iterações para cada simulação). Observou-se que todos os resultados apresentaram variações inferiores a 0,1 % em relação aos resultados obtidos com 5100 iterações.

Na Figura 4.5a vemos a fração mássica de MA na fase líquida efluente do reator, constatando que este resultado da simulação não mais apresenta variações relevantes quando o número de tetraedros da malha é igual ou superior a 152 mil, estabilizando em 8840 ppmW.

De forma análoga, no gráfico (b) temos a fração mássica de PD na fase líquida efluente do reator, constatando que também este resultado da simulação não mais é influenciado quando o número de tetraedros da malha é igual ou superior a 152 mil, com valor final de 8770 ppmW. O mesmo acontece com a fração mássica de Propano, apresentado no gráfico (c) quando o número de tetraedros da malha é igual ou superior a 152 mil, convergindo para o valor de 66535,8 ppmW.

O valor obtido pela simulação CFD para a temperatura de saída (d), considerando as condições de entrada e os modelos cinéticos alimentados à simulação, estabiliza em 316,9 K quando o número de tetraedros da malha é igual ou superior a 152 mil. Quando o número de tetraedros da malha é igual ou superior a 107 mil, já é possível observar uma estabilização da fração vaporizada em 0,4672 (e).

Baseado nisso, todas as simulações realizadas para a regressão dos parâmetros dos modelos cinéticos e de desativação catalítica, para a validação destes modelos ou objetivando a otimização deste reator foram realizadas através da discretização do domínio (apresentado na Figura 3.16) na forma de uma malha tridimensional não estruturada contendo 152 mil tetraedros.

Com relação à qualidade da malha selecionada (contendo 152 mil tetraedros), foram calculados as principais métricas e comparadas com suas referências, como apresentados na Tabela 2.2. Os resultados destas métricas para a referida malha estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Valores dos parâmetros qualificadores da malha criada para as simulações CFD.

Razão de aspecto	Qualidade ortogonal	Ângulos mínimos	Distorção (TGrid Skew)
0,95 a 1,0 : 2337 (1,544%)	0,95 a 1,0 : 12090 (7,987%)	171,0 a 180,0 : 0 (0,000%)	0,95 a 1,0 : 0 (0,000%)
0,9 a 0,95 : 62747 (41,450%)	0,9 a 0,95 : 76602 (50,602%)	162,0 a 171,0 : 0 (0,000%)	0,9 a 0,95 : 0 (0,000%)
0,85 a 0,9 : 12499 (8,257%)	0,85 a 0,9 : 24282 (16,040%)	153,0 a 162,0 : 0 (0,000%)	0,85 a 0,9 : 0 (0,000%)
0,8 a 0,85 : 12044 (7,956%)	0,8 a 0,85 : 16653 (11,001%)	144,0 a 153,0 : 0 (0,000%)	0,8 a 0,85 : 0 (0,000%)
0,75 a 0,8 : 10815 (7,144%)	0,75 a 0,8 : 10289 (6,797%)	135,0 a 144,0 : 0 (0,000%)	0,75 a 0,8 : 0 (0,000%)
0,7 a 0,75 : 10528 (6,955%)	0,7 a 0,75 : 6100 (4,030%)	126,0 a 135,0 : 0 (0,000%)	0,7 a 0,75 : 0 (0,000%)
0,65 a 0,7 : 11010 (7,273%)	0,65 a 0,7 : 3631 (2,399%)	117,0 a 126,0 : 0 (0,000%)	0,65 a 0,7 : 0 (0,000%)
0,6 a 0,65 : 11453 (7,566%)	0,6 a 0,65 : 1569 (1,036%)	108,0 a 117,0 : 0 (0,000%)	0,6 a 0,65 : 0 (0,000%)
0,55 a 0,6 : 13526 (8,935%)	0,55 a 0,6 : 161 (0,106%)	99,0 a 108,0 : 0 (0,000%)	0,55 a 0,6 : 0 (0,000%)
0,5 a 0,55 : 4143 (2,737%)	0,5 a 0,55 : 3 (0,002%)	90,0 a 99,0 : 0 (0,000%)	0,5 a 0,55 : 30 (0,020%)
0,45 a 0,5 : 246 (0,163%)	0,45 a 0,5 : 0 (0,000%)	81,0 a 90,0 : 0 (0,000%)	0,45 a 0,5 : 3675 (2,428%)
0,4 a 0,45 : 32 (0,021%)	0,4 a 0,45 : 0 (0,000%)	72,0 a 81,0 : 0 (0,000%)	0,4 a 0,45 : 12807 (8,460%)
0,35 a 0,4 : 0 (0,000%)	0,35 a 0,4 : 0 (0,000%)	63,0 a 72,0 : 0 (0,000%)	0,35 a 0,4 : 10697 (7,066%)
0,3 a 0,35 : 0 (0,000%)	0,3 a 0,35 : 0 (0,000%)	54,0 a 63,0 : 57592 (38,045%)	0,3 a 0,35 : 10161 (6,712%)
0,25 a 0,3 : 0 (0,000%)	0,25 a 0,3 : 0 (0,000%)	45,0 a 54,0 : 28036 (18,520%)	0,25 a 0,3 : 9480 (6,262%)
0,2 a 0,25 : 0 (0,000%)	0,2 a 0,25 : 0 (0,000%)	36,0 a 45,0 : 42474 (28,058%)	0,2 a 0,25 : 9836 (6,498%)
0,15 a 0,2 : 0 (0,000%)	0,15 a 0,2 : 0 (0,000%)	27,0 a 36,0 : 22560 (14,903%)	0,15 a 0,2 : 11046 (7,297%)
0,1 a 0,15 : 0 (0,000%)	0,1 a 0,15 : 0 (0,000%)	18,0 a 27,0 : 718 (0,474%)	0,1 a 0,15 : 11465 (7,574%)
0,05 a 0,1 : 0 (0,000%)	0,05 a 0,1 : 0 (0,000%)	9,0 a 18,0 : 0 (0,000%)	0,05 a 0,1 : 64313 (42,484%)
0,0 a 0,05 : 0 (0,000%)	0,0 a 0,05 : 0 (0,000%)	0,0 a 9,0 : 0 (0,000%)	0,0 a 0,05 : 7870 (5,199%)

Nas Figuras 4.6 e 4.7 são apresentados respectivamente detalhes da malha sobre a parede do reator e o aspecto da malha obtida através de uma seção transversal reta do reator. Como se observa, nas regiões afastadas das paredes do reator a malha se mostra mais regular.

Figura 4.6: Aspecto da malha de uma seção transversal reta do reator.

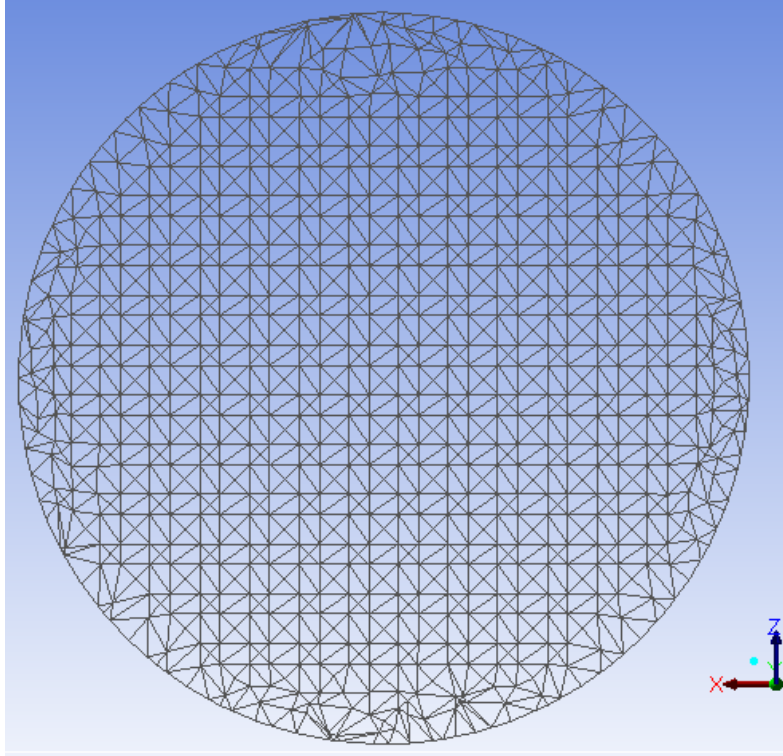
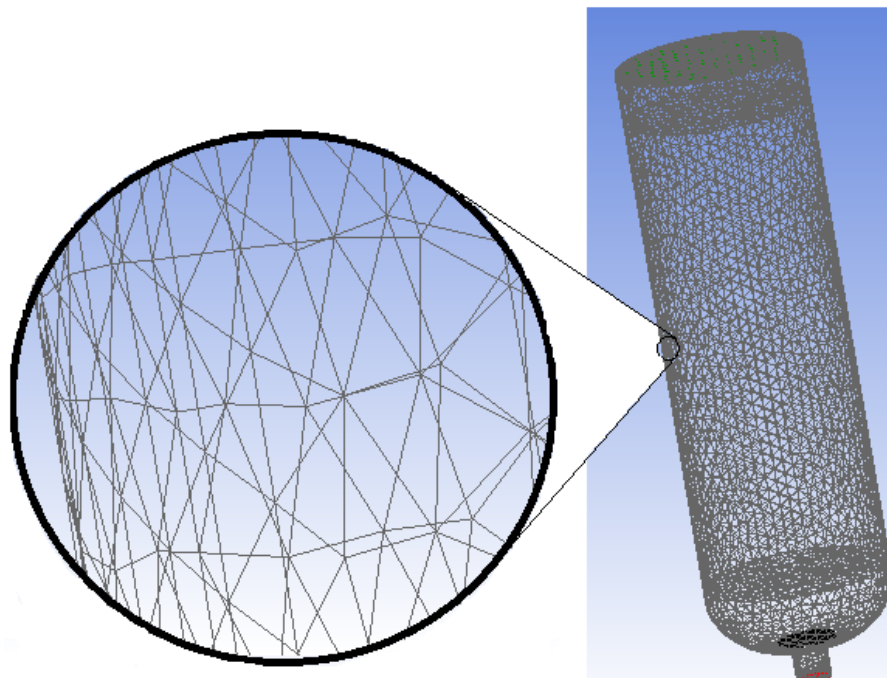


Figura 4.7: Detalhe da malha na parede do reator.



O volume médio dos tetraedros que compõem esta malha tridimensional é $3,568 \cdot 10^{-5} m^3$, equivalendo a um tetraedro regular com aresta de comprimento 47,5 mm. Este valor médio foi obtido dividindo-se o volume total do domínio pela quantidade de tetraedros que compõem a malha. A abordagem do meio poroso adotada neste trabalho considera no cálculo do escoamento uma fração deste volume (fração de vazios média do leito), correspondente à parte desta célula não ocupada pelas partículas de catalisador. Cada uma das fases que escoam por esta região de vazios da célula (vazão total ponderada pela fração vaporizada) tem suas propriedades consideradas homogêneas dentro da célula.

Constatou-se que os ângulos mínimos de todos os tetraedros são maiores que 18° , sendo que 99,53 % dos ângulos mínimos são maiores que 27° . Isto é importante para garantir que não haja tetraedros muito deformados, o que aumentaria o desvio resultante da aplicação do método numérico a estas células.

Com relação à razão de aspecto, é maior que 0,40 para todos os tetraedros, conforme recomenda a maioria das referências. Da mesma forma que o ângulo mínimo, esta métrica visa a identificar tetraedros muito deformados.

A qualidade ortogonal é maior que 0,50 para todas as células, enquanto a referência aqui adotada recomenda que ela seja maior que 0,40.

A distorção dos tetraedros foi qualificada através do parâmetro *TGrid Skew*, uma das métricas calculadas pelo ICEM Ansys (ANSYS, 2014). Todas as células apresentaram valores para este parâmetro menores que 0,55, quando a recomendação adotada neste estudo é que seja menor que 0,60.

Observa-se, portanto, que a malha gerada para esta investigação obedece aos critérios de qualidade propostos e consagrados da literatura, de modo que não se espera dificuldades de convergência, influência nos resultados obtidos ou instabilidade do método numérico empregado na simulação CFD devido às características desta malha. De fato, não foram constatados estes problemas nas simulações para regressão dos parâmetros ou validação dos modelos.

4.4 Análise de Limitações de Transporte de Massa

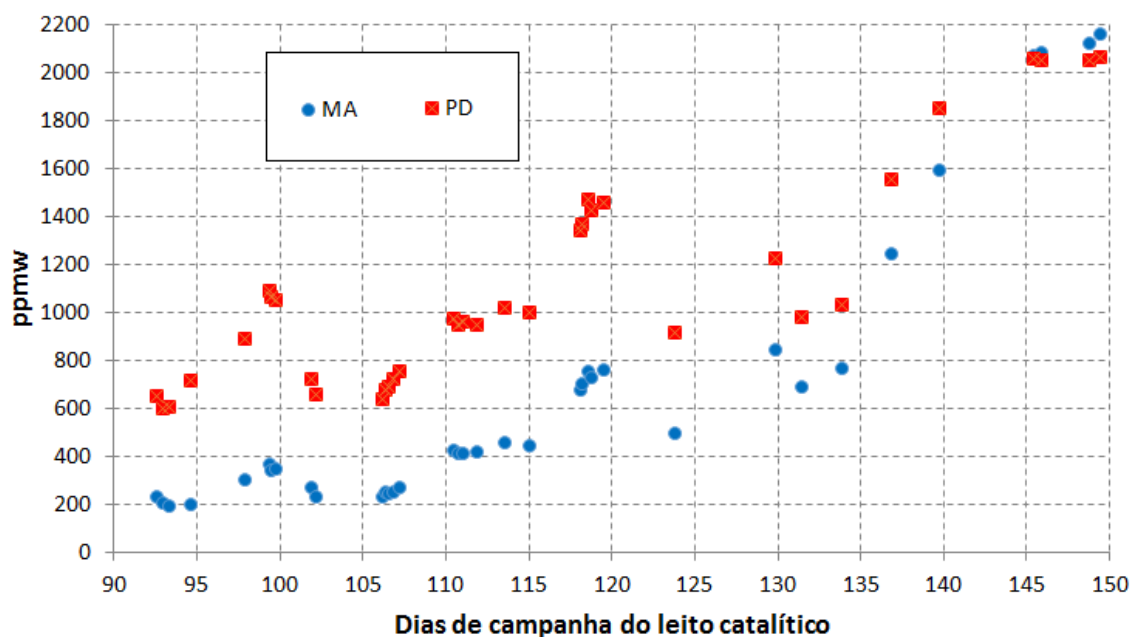
O fenômeno de reação catalítica heterogênea é resultado de sete etapas, que incluem a migração dos compostos reagentes do bulk para a superfície da partícula de catalisador, escoamento dos reagentes pelo interior dos poros do catalisador, adsorção dos reagentes nos sítios cataliticamente ativos, a reação química propriamente dita, dessorção dos produtos, difusão destes reagentes através dos poros do catalisador até a superfície externa

da partícula e finalmente a migração destes reagentes da superfície da partícula para o bulk do fluido (FROMENT; BISCHOFF, 1990; KLAEWKLA; AREND; HOELDERICH, 2011; RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011). A taxa de reação global, ou resultante, é definida pela etapa mais lenta, chamada de etapa limitante ou controladora deste processo.

Dados de operação do reator industrial ao longo de uma campanha do leito catalítico foram compilados e apresentados na Figura 4.8. As concentrações de MA (em azul) e PD (em vermelho) na saída do reator aumentam ao longo do tempo, reflexo do processo natural de desativação do leito catalítico (uma vez constatado que as vazões e concentrações na alimentação do reator não apresentaram tendência de aumento ou redução neste período). Como resultado, há um menor número de sítios catalíticos acessíveis aos reagentes.

Uma vez que somente a etapa de reação entre os reagentes adsorvidos nos sítios catalíticos depende da atividade do catalisador (ou seja, a desativação catalítica não afeta as limitações de transporte de massa e energia), podemos concluir que a taxa global de reação é controlada pela etapa cinética e que as limitações de transporte não se sobrepõem à cinética da reação. Desta forma, os dados operacionais do reator industrial se mostram adequados para o seu uso na regressão dos parâmetros do modelo cinético.

Figura 4.8: Variação do teor de MA e PD na saída do reator industrial ao longo da campanha do leito catalítico.



Esta verificação, que confirmou ser a cinética de reação a etapa limitante da taxa global de reação em detrimento das limitações de transporte, assemelha-se ao teste de Madon-Boudart.

O teste de Madon-Boudart, aplicado a ensaios laboratoriais, consiste na realização de diversos ensaios nas mesmas condições de processo (temperatura, pressão e composição), exceto pela densidade de sítios ativos na superfície do catalisador (verificado, geralmente, por métodos analíticos de quimissorção), que deve ser diferente para cada ensaio. Obtém-se esta variação da quantidade de sítios ativos através da desativação de parte dos sítios por determinados agentes químicos (por exemplo, CS_2). O catalisador empregado em todos os ensaios deve ter a mesma estrutura de poros, diâmetro de partícula e área específica. Se a taxa global de reação guardar relação com a concentração de sítios ativos, fica reforçada a hipótese segundo a qual a taxa global de reação é controlada pela cinética de reação, sendo portanto os efeitos de transporte de massa não limitantes para a taxa de reação (SINGH; VANNICE, 2001).

No leito catalítico em estudo, a desativação parcial do catalisador se dá naturalmente, ao longo da campanha, pelas condições de processo empregadas, sendo que o mecanismo principal é a formação de oligômeros que se depositam sobre os sítios catalíticos, tornando-os inacessíveis para os reagentes.

4.5 Análise da Incerteza da Análise das Composições Químicas

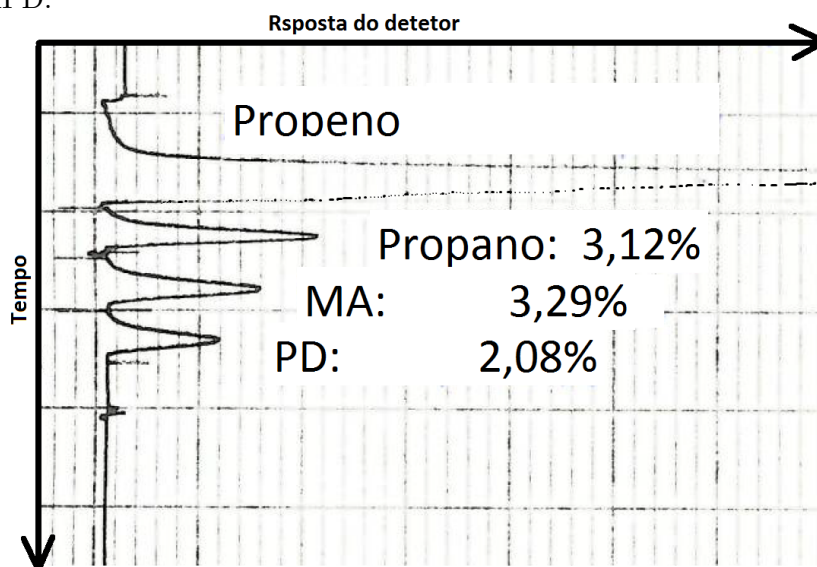
Um material de referência (padrão analítico comercial, cuja composição química é conhecida e dentro da faixa esperada para a carga fresca do reator) foi analisado por dez vezes, por um mesmo analista, utilizando o analisador cromatográfico da planta industrial dedicado a discriminar a composição da carga fresca do reator, sendo que estas análises foram conduzidas dentro de um intervalo de tempo relativamente curto (inferior a 2 h). Um outro material de referência (outro padrão analítico comercial, também com a composição química conhecida e dentro da faixa esperada para a saída do reator) foi empregado com o mesmo propósito e utilizando o mesmo procedimento, porém foi utilizado o analisador cromatográfico dedicado a discriminar a composição da saída do reator.

A Figura 4.9 ilustra uma saída do analisador cromatográfico.

Os resultados destas análises referentes ao analisador da carga fresca do reator estão apresentados na Tabela 4.7 e os resultados destas análises sucessivas na saída do reator estão compilados na Tabela 4.8.

A concentração de MA, PD e propano nestes materiais de referência (padrões comerciais) e o valor médio dos resultados de composição destes padrões analisados dez vezes, assim como demais parâmetros estatísticos destas distribuições de resultados estão indicados nas Tabelas 4.9 e 4.10.

Figura 4.9: Cromatograma da amostra de carga líquida alimentada ao reator de hidrogenação seletiva de MAPD.



Baseado nestes dados, foi constatado que os valores das análises obedecem a uma distribuição normal de frequências, caracterizado pelo valor de *p-value* superior a 0,05. Utilizando os valores de desvios padrão indicados nestas tabelas (σ) e assumindo um intervalo de confiança de 95%, foi calculado e apresentado nestas tabelas os valores de Limite Inferior (LI) e Limite Superior (LS) da faixa de valores na qual está inserido o valor real da medida em 95% das análises, considerando um número suficientemente grande de análises.

Tabela 4.7: Replicatas de análises de amostra padrão no analisador de composição de carga fresca do reator de hidrogenação de MAPD.

Elemento	Replicatas (%Vol)									
MA	2,925	2,923	2,918	2,931	2,912	2,907	2,929	2,953	2,955	2,921
PD	2,007	1,974	1,975	1,957	1,980	1,969	1,975	1,977	1,979	1,997
Propano	2,985	2,955	2,966	2,978	2,966	2,940	2,982	2,989	2,991	2,959

Tabela 4.8: Replicatas de análises de amostra padrão no analisador de composição de saída do reator de hidrogenação de MAPD.

Elemento	Replicatas (%Vol)									
MA	0,704	0,707	0,706	0,710	0,711	0,709	0,708	0,710	0,707	0,708
PD	0,704	0,708	0,705	0,707	0,707	0,707	0,706	0,707	0,707	0,707
Propano	2,549	2,561	2,564	2,545	2,550	2,554	2,564	2,545	2,549	2,563

Constatou-se, portanto, que para as análises de MA e PD, tanto o analisador de carga quanto o de saída do reator apresentam desvios que em 95% das vezes (considerando um número suficientemente grande de análises) diferem do valor de referência (padrão analítico) em menos de 1,0%.

Tabela 4.9: Parâmetros estatísticos das replicatas de análise de padrão analítico pelo analisador de carga fresca do reator, incluindo o Limite Inferior (LI) e Limite Superior (LS) do intervalo de confiança de 95%.

Elemento	Padrão (%Vol)	Média (%Vol)	p-value	σ	LI (%Vol)	LS (%Vol)
MA	2,921	2,927	0,189	0,016	2,918	2,937
PD	1,990	1,979	0,086	0,014	1,970	1,988
Propano	3,033	2,971	0,573	0,017	2,961	2,981

Tabela 4.10: Parâmetros estatísticos das replicatas de análise de padrão analítico pelo analisador da saída do reator, incluindo o Limite Inferior (LI) e Limite Superior (LS) do intervalo de confiança de 95%.

Elemento	Padrão (%Vol)	Média (%Vol)	p-value	σ	LI (%Vol)	LS (%Vol)
MA	0,702	0,708	0,922	0,002	0,707	0,709
PD	0,700	0,707	0,217	0,001	0,706	0,707
Propano	2,577	2,554	0,084	0,008	2,550	2,559

Quanto às análises de propano, o método analítico empregado para a determinação da composição da carga fresca do reator apresentou desvios que em 95% das vezes (considerando um número suficientemente grande de análises) são inferiores a 2,4% em relação ao valor de referência. Para o analisador de propano na saída do reator, utilizando a mesma abordagem, identifica-se uma expectativa de desvio inferior a 1,1%, com 95% de confiança.

A precisão e exatidão obtidas para a predição dos valores de composição de entrada e saída do reator pelos cromatógrafos estão compatíveis com a tecnologia empregada, permitindo-nos concluir que o equipamento analítico está operando conforme previsto, estando portanto sua configuração e calibração adequadas.

4.6 Regressão dos Parâmetros dos Modelos Cinéticos e de Desativação

Estão apresentados no Apêndice D os resultados das simulações CFD para os 26 ensaios conduzidos para regressão dos parâmetros dos modelos cinéticos para hidrogenação do MA, PD e propano. Estes resultados são aqueles obtidos após a iteração final do método de Marquadt-Levenberg.

Os valores finais dos parâmetros regredidos para os modelos propostos para descrever a cinética das reações investigadas e a desativação catalítica estão apresentados na Tabela 4.11.

Estes parâmetros foram obtidos através da utilização dos dados experimentais apresentados no Apêndice B. Foram conduzidas simulações para os 26 ensaios experimentais e obtidos valores de saída das simulações CFD (teores de MA, PD e propano, assim como o perfil de temperatura), a partir de um conjunto de parâmetros inicialmente arbitrados. Empregando-se o método de Marquadt-Lvenberg, iterações sucessíveis (o número de iterações necessárias variou de oito a onze) conduziram a uma redução dos valores do vetor dos resíduos ($\Sigma(Y_{imedido} - Y_{ipredito})^2$), aproximando os valores preditos em relação àqueles medidos.

Tabela 4.11: Lista dos valores finais dos parâmetros regredidos para as equações de taxas de reação de hidrogenação de MA, PD e propeno.

Parâmetro	Valor final da regressão
AK_{MA}	2440,24 kgmol/m ³ s
EK_{MA}	1180,0 K
ZA_{MA}	0,0001993 m ⁻¹
ZB_{MA}	2,080
ZC_{MA}	313,84
AK_{PD}	1267,68 kgmol/m ³ s
EK_{PD}	1310,0 K
ZA_{PD}	0,0007418 m ⁻¹
ZB_{PD}	1,859
ZC_{PD}	4178,12
AK_{PE}	15,165 kgmol/m ³ s
EK_{PE}	1610,0 K
ZA_{PE}	0,0688989 m ⁻¹
ZB_{PE}	0,946
ZC_{PE}	1376217,0
A_{H2}	18,9 m ³ /kgmol
EA_{H2}	5020,0 K
A_{MA}	19,0 m ³ /kgmol
EA_{MA}	1650,0 K
A_{PD}	19,2 m ³ /kgmol
EA_{PD}	1380,0 K
A_{PE}	1,50 m ³ /kgmol
EA_{PE}	450,0 K
A_{PA}	0,00 m ³ /kgmol
EA_{PA}	0,00 K

Desta forma, após a estabilização dos valores do vetor dos resíduos (inferior a 5% do valor medido), foram obtidos os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos de hidrogenação do MA, PD e propeno e de desativação catalítica que foram utilizados nos ensaios de validação e posteriormente nos estudos de otimização do reator de hidrogenação seletiva de MAPD em reator trickle bed. O valor inicial do fator de amortecimento do método de Marquadt-Levenberg (C) foi 10, sendo dividido por 10 após cada iteração, caso se observe redução dos valores dos resíduos.

Os parâmetros EK_{MA} , EK_{PD} e EK_{PE} representam os valores das energias de ativação divididos pela constante universal dos gases perfeitos (R). Como se observa, a energia de ativação requerida para hidrogenar MA é menor do que aquela necessária para a hidrogenação do PD, que é menor do que a energia necessária para hidrogenar propeno.

Esta ordem relativa das energias de ativação permite concluir que, nas condições industriais e na presença do catalisador, a reação de hidrogenação de MA se dá mais facilmente (já que requer menos energia) do que a reação de hidrogenação de PD. Pode-se sugerir que isto ocorre devido ao efeito indutivo da nuvem eletrônica formada pelas ligações π , mais concentradas no MA do que no PD, facilitando o rearranjo eletrônico. Pelo mesmo motivo se entende o fato de a hidrogenação do propeno requerer mais energia para ser iniciada. Esta mesma relação entre as energias de ativação para estas reações do sistema de hidrogenação de MAPD em fase líquida foi encontrada por [Uygur, Atalay e Savasci \(1998\)](#); Outros trabalhos sobre este sistema não publicam os valores obtidos para os parâmetros dos modelos.

Notamos ainda que a razão entre as energias de adsorção e de dessorção (EA_i , onde i representa o componente químico) é maior para o hidrogênio, seguido pelo MA, PD e propeno. Esta ordem mostra as tendências relativas de cada um destes componentes para adsorver na superfície do catalisador. Devido ao fato de ser uma molécula pequena (sem impedimento espacial) e de compartilhar facilmente seus elétrons, o hidrogênio apresenta facilidade de adsorver em metais de transição. Já os hidrocarbonetos, apresentam tanto maior facilidade de adsorver (estabelecer ligações químicas com os metais de transição do catalisador, que possuem orbitais f semi-preenchidos) quanto maior for a densidade eletrônica entre dois átomos de carbono.

Nas Figuras [4.10](#), [4.11](#), [4.12](#) e [4.13](#) são apresentados graficamente, e nesta ordem, os valores preditos versus os medidos de temperatura nos diversos pontos no interior do leito catalítico onde esta variável é medida, e os valores de concentração de MA, PD e propano na saída do reator em estudo.

Nestes gráficos há uma reta que define a identidade ($y = x$). A aproximação dos pontos deste gráfico em relação à reta identidade sinaliza a representatividade do modelo cujos parâmetros foram regredidos. Na medida em que diminui diferença entre os valores medidos e calculados (ou os pontos deste gráfico se aproxima da reta identidade), maior será a acuracidade do modelo reacional.

Dentro da filosofia de utilização de um modelo fenomenológico, dada a reduzida facilidade de adsorção química do propano em relação ao propeno, MA, PD e hidrogênio, decidiu-se adotar, a priori, o valor nulo para a constante de equilíbrio de adsorção do propano para as condições do reator industrial.

Figura 4.10: Comparação entre os valores medidos e preditos da temperatura no interior do leito catalítico, onde há monitoramento, nos 26 ensaios experimentais usados para a regressão dos parâmetros do modelo cinético.

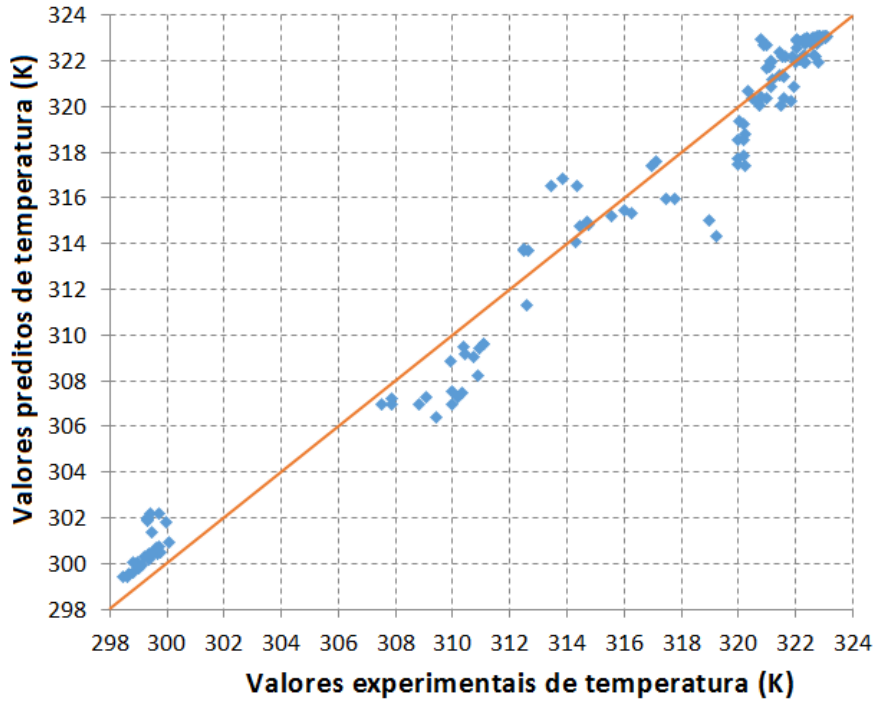


Figura 4.11: Comparação entre os valores medidos e preditos do teor de metil acetileno MA na saída do reator nos 26 ensaios experimentais usados para a regressão dos parâmetros do modelo cinético.

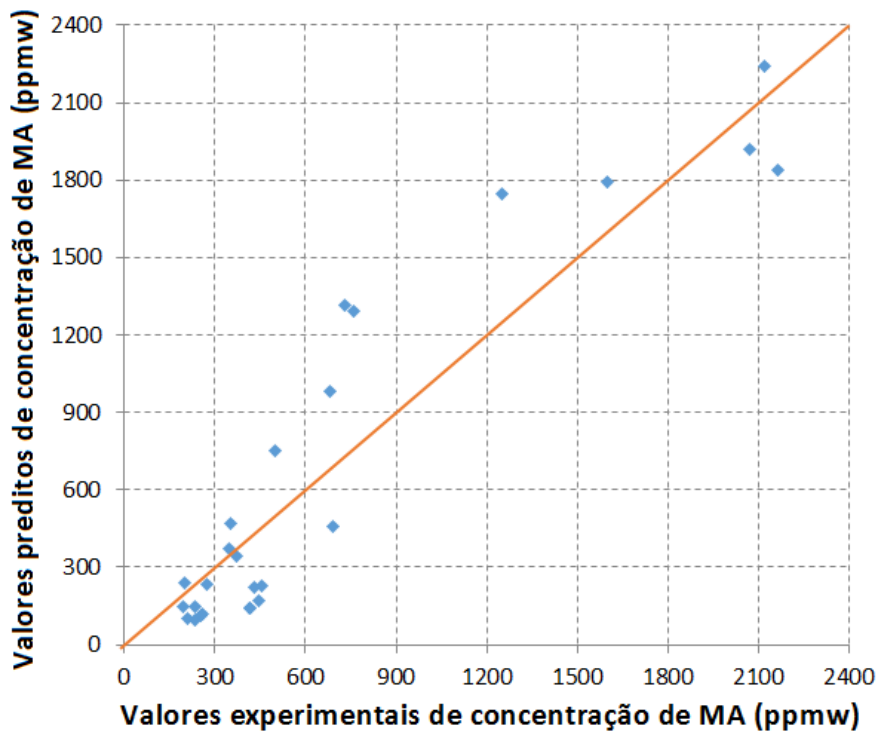


Figura 4.12: Comparação entre os valores medidos e preditos do teor de propadieno PD na saída do reator nos 26 ensaios experimentais usados para a regressão dos parâmetros do modelo cinético.

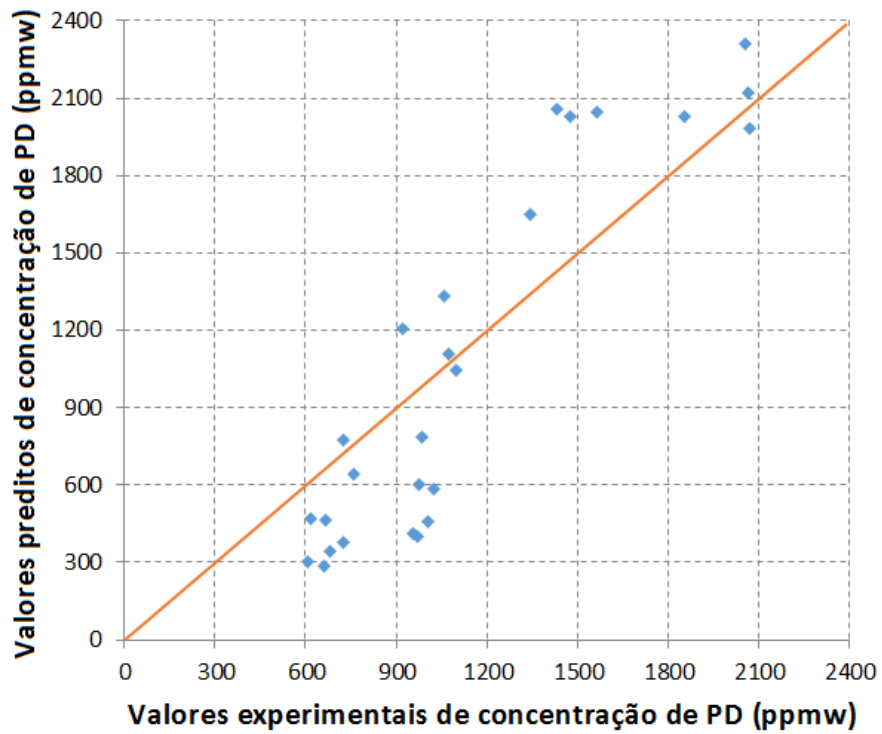
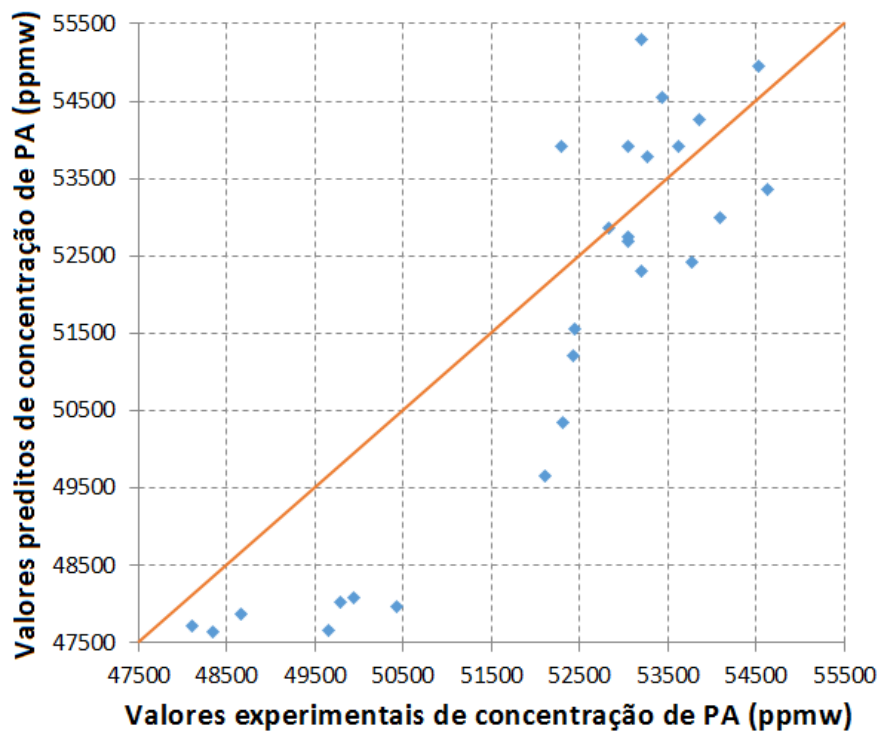


Figura 4.13: Comparação entre os valores medidos e preditos do teor de propano (PA) na saída do reator nos 26 ensaios experimentais usados para a regressão dos parâmetros do modelo cinético.



Nesta etapa de regressão dos parâmetros dos modelos de taxas de reação foram identificados desvios absolutos médios na predição das temperaturas no interior do leito catalítico de 0,96°C.

Com relação ao teor de MA na saída do reator, nestes 26 experimentos o desvio absoluto médio foi de 206 ppmW. Isto representa um desvio médio de 1,5 % em relação à conversão de MA medida no reator industrial. O desvio absoluto médio para a predição do PD na etapa de regressão foi de 297 ppmW, correspondendo a um desvio médio de 3,3 % em relação à conversão de PD medida no reator industrial.

Já com relação à predição da concentração do propano na saída do reator estudado, nestes mesmo 26 experimentos utilizados para a regressão dos parâmetros, o modelo conseguiu atingir um desvio médio de 2,2 %, sendo que o desvio absoluto médio observado foi de 1117 ppmW.

Associada à normalidade dos desvios observados na etapa de regressão dos parâmetros ($p - value > 0,05$), a análise gráfica destes desvios, mostrados nas Figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13, ratifica a conclusão de que não há uma tendência monotônica dos desvios. Um eventual desvio sistemático para um dos lados da média poderia insinuar o efeito de alguma variável não considerada pelo modelo. Verifica-se, porém, uma melhor representatividade do modelo conforme se avança na campanha do leito catalítico (em especial, na predição de propano, Figura 4.13), sendo que este é justamente o momento da campanha do leito em que é mais necessário um baixo desvio na predição das concentrações na saída do reator, visto que isso define o final da campanha do reator, quando ele deve ser retirado para regeneração do leito catalítico.

4.7 Validação dos Modelos Cinéticos e de Desativação

A etapa de validação consiste em se aferir a representatividade dos modelos obtidos, confrontando os dados medidos em ensaios não empregados na etapa de regressão dos parâmetros com aqueles preditos pelo modelo. Para isso foram empregados os resultados de 10 experimentos cujos dados de entrada encontram-se no Apêndice C, com valores das variáveis de entrada dentro das faixas de variação definidas na Tabela 3.2. Estão apresentados no Apêndice E os resultados das simulações CFD para estes 10 ensaios conduzidos para validação dos modelos cinéticos. Estes resultados utilizaram os parâmetros definidos na etapa de regressão.

Considerando os 10 experimentos utilizados para validação dos modelos cinéticos e de desativação catalítica, verifica-se qualitativamente na Figura 4.14 que os modelos avaliados se mostram eficazes na representação dos dados experimentais. Nesta figura estão

dispostas as concentrações (frações mássicas) medidas experimentalmente e simuladas de metil acetileno (MA), propadieno (PD) e propano (PA) na saída do reator trickle bed de hidrogenação seletiva de MAPD.

De modo a permitir uma análise quantitativa, os dados medidos e preditos pela simulação CFD para as temperaturas no interior do leito catalítico, assim como os teores de MA, PD e propano na saída do reator, nestes 10 experimentos estão também representados graficamente contra a reta identidade nas Figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18, respectivamente.

Para se ter uma medida quantitativa da adequação dos modelos obtidos, foi calculado o coeficiente de determinação da curva identidade aos pares x e y , representando respectivamente os valores medidos e preditos de cada variável. Adicionalmente foi feito um teste de normalidade dos valores dos desvios na predição de cada uma destas variáveis. A hipótese de aderência dos desvios à distribuição normal foi testada através da determinação do p -value.

O coeficiente de determinação (R^2) é uma medida descritiva da qualidade do ajuste obtido. Em geral, referimos-nos ao R^2 como a quantidade de variabilidade dos dados que é explicada pelo modelo de regressão ajustado. Normalmente os programas estatísticos informam o valor de R^2 para um conjunto de dados, referindo-se à aderência destes dados à reta (ou equação que possa ser linearizada) que melhor se ajusta aos dados experimentais.

No caso específico desta investigação, o valor de R^2 refere-se à medida da adequação da reta identidade à dispersão dos dados experimentais versus aqueles obtidos via simulação, não necessariamente a reta que melhor representa os dados.

A fórmula matemática do coeficiente de determinação é apresentada na Equação (4.21), na qual \bar{y} representa a média aritmética dos valores das ordenadas (y_i), convencionado aqui como sendo os valores preditos pelo modelo cinético obtido. O símbolo \hat{y}_i denota um determinado valor predito pelo modelo linear, que neste caso é a reta identidade, portanto $\hat{y}_i(x) = x_i$, sendo que nesta análise x significa o valor medido experimentalmente.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^k [\hat{y}_i - \bar{y}]^2}{\sum_{i=1}^k [\hat{y}_i - \bar{y}]^2 + \sum_{i=1}^k [\hat{y}_i - y_i]^2} \quad (4.21)$$

Desta forma, a expressão matemática empregada para o cálculo do coeficiente de determinação é dada pela Equação (4.22), na qual o par (x, y) representa respectivamente os valores medidos e previstos pelo modelo cinético para as variáveis de saída do reator de hidrogenação de MAPD estudado (perfil de temperatura e teores de MA, PD e propano na saída do reator).

Figura 4.14: Análise comparativa das concentrações (frações mássicas) medidas experimentalmente e simuladas de metil acetileno, propadieno e propano na saída do reator trickle bed de hidrogenação seletiva de MAPD nos experimentos para validação dos modelos cinéticos e de desativação catalítica.

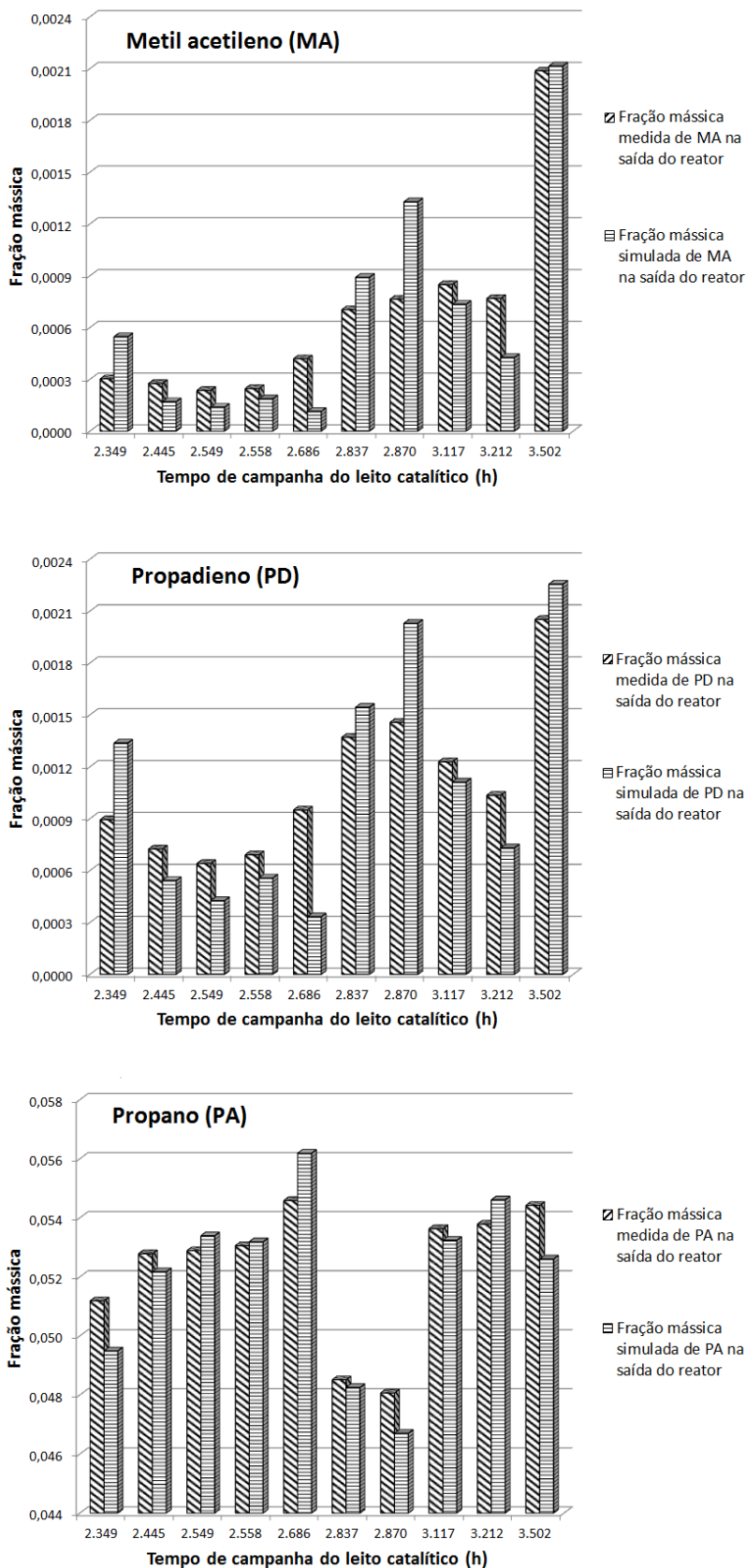


Figura 4.15: Comparação entre os valores medidos e preditos da temperatura no interior do leito catalítico, onde há monitoramento, nos 10 ensaios experimentais usados para a validação do modelo cinético.

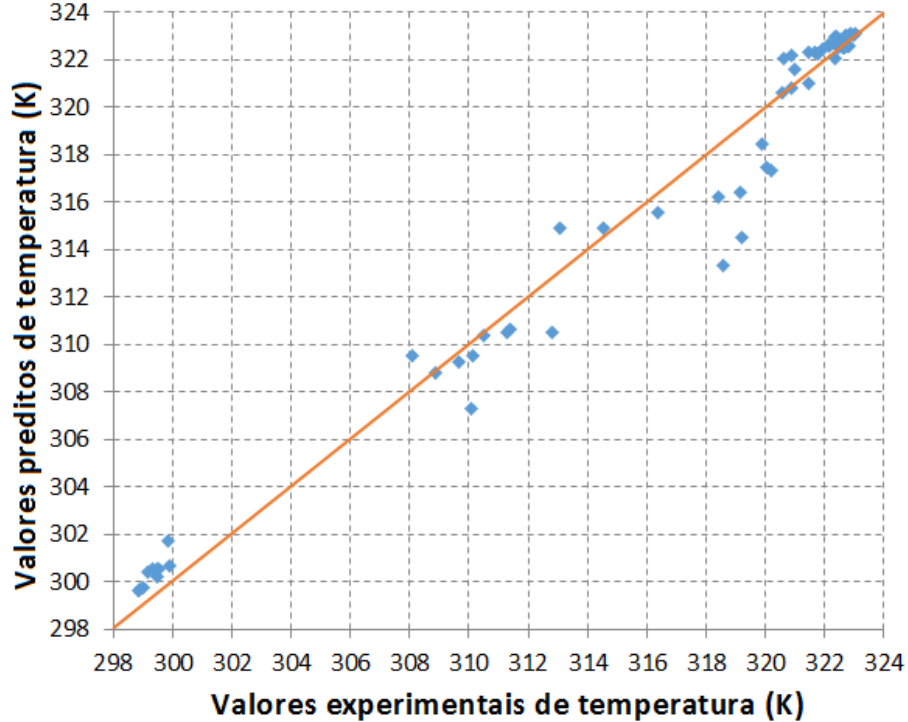


Figura 4.16: Comparação entre os valores medidos e preditos do teor de MA na saída do reator nos 10 ensaios experimentais usados para a validação do modelo cinético.

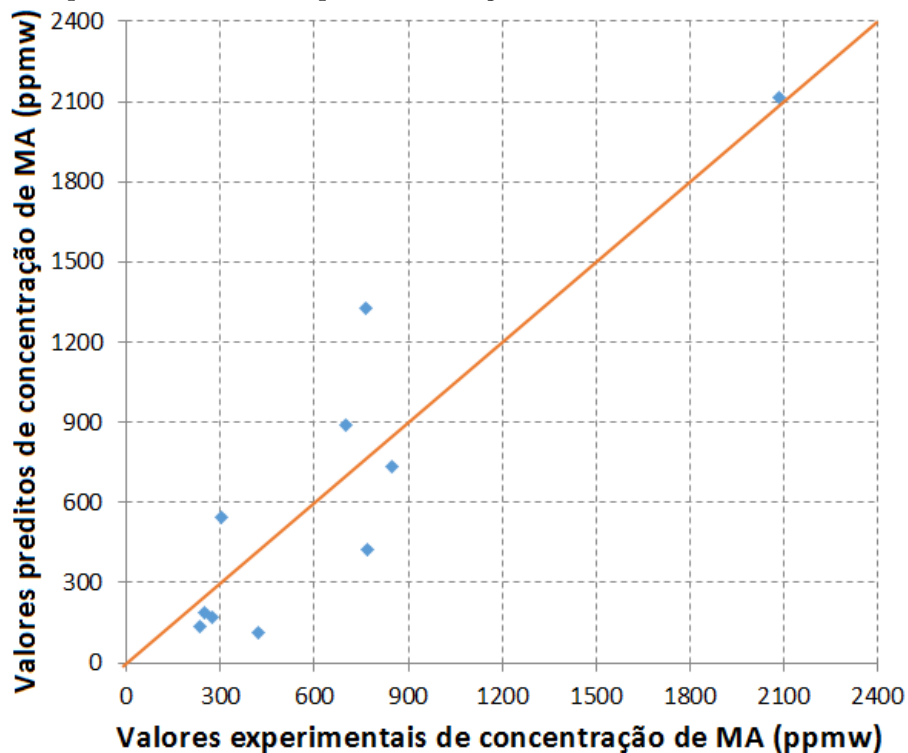


Figura 4.17: Comparação entre os valores medidos e preditos do teor de PD na saída do reator nos 10 ensaios experimentais usados para a validação do modelo cinético.

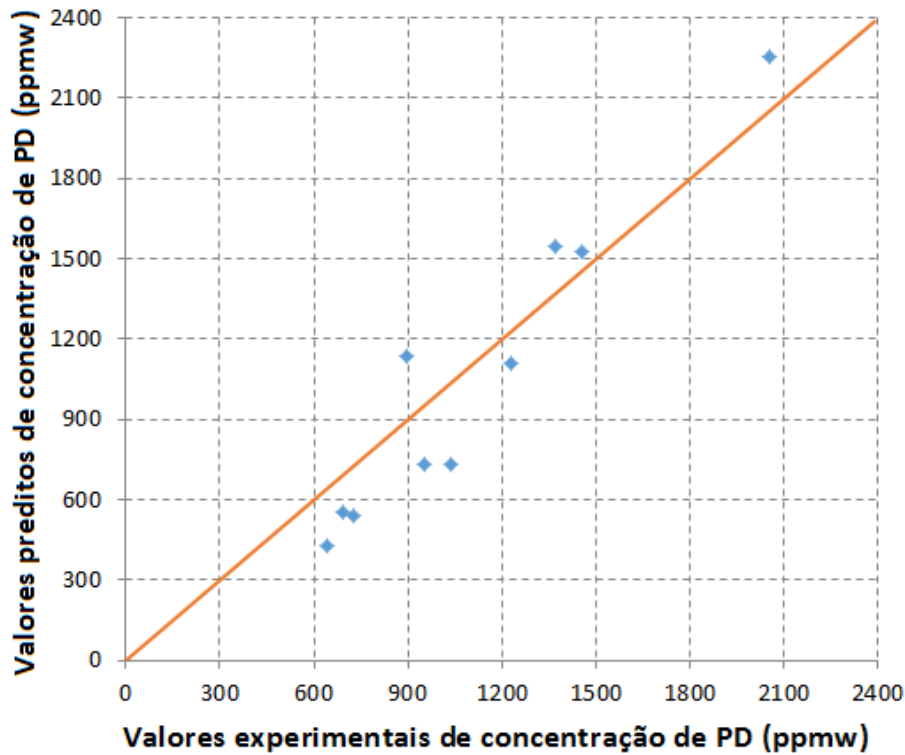
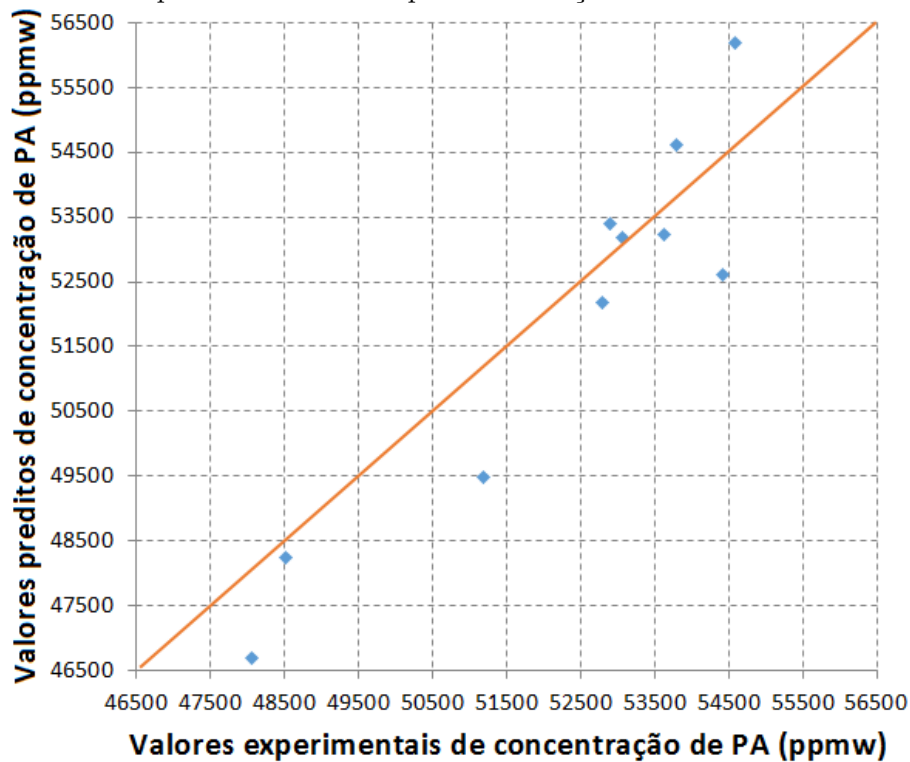


Figura 4.18: Comparação entre os valores medidos e preditos do teor de propano na saída do reator nos 10 ensaios experimentais usados para a validação do modelo cinético.



$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^k [x_i - \bar{y}]^2}{\sum_{i=1}^k [x_i - \bar{y}]^2 + \sum_{i=1}^k [x_i - y_i]^2} \quad (4.22)$$

O *p-value* é empregado em testes de hipótese para ajudar a decidir se o valor deve ser rejeitado ou não a hipótese nula. Em outras palavras, o *p-value* representa a chance ou a probabilidade do efeito (ou da diferença) observado entre os tratamentos/categorias ser devido ao acaso, e não aos fatores que estão sendo estudados. Um valor de corte comumente usado para o *p-value* é 0,05. Por exemplo, se o *p-value* calculado de uma estatística de teste é inferior a 0,05, rejeita-se a hipótese nula.

Os valores de coeficiente de determinação da curva identidade R^2 e os valores dos *p-values* para a predição de cada uma destas variáveis estão compilados na Tabela 4.12. Os valores de R^2 mostram que mais de 80% das variações apresentadas pelas variáveis de saída deste reator (perfil de temperatura e teores de MA, PD e propano na saída do leito catalítico) são explicadas pelo modelo cinético obtido.

Um fator que sinaliza a adequação do modelo cinético aos dados experimentais é o comportamento da distribuição de frequência dos resíduos. O teste de hipótese mostrou que os resíduos referentes à predição das concentrações na saída do reator apresentaram aderência à distribuição normal, constatada pelo valor de *p-value* superior a 0,05 (calculados pelo método de Anderson-Darling).

Tabela 4.12: Valores de R^2 em relação à curva identidade para os dados preditos versus medidos nos experimentos de validação do modelo e *p-value* para o a hipótese de desvios aderentes à distribuição normal.

Variável	R^2	<i>p-value</i>
Temperatura no interior do leito (°C)	0,973	< 0,005
Teor de MA na saída do reator (ppmW)	0,808	0,379
Teor de PD na saída do reator (ppmW)	0,818	0,125
Teor de PA na saída do reator (ppmW)	0,802	0,905

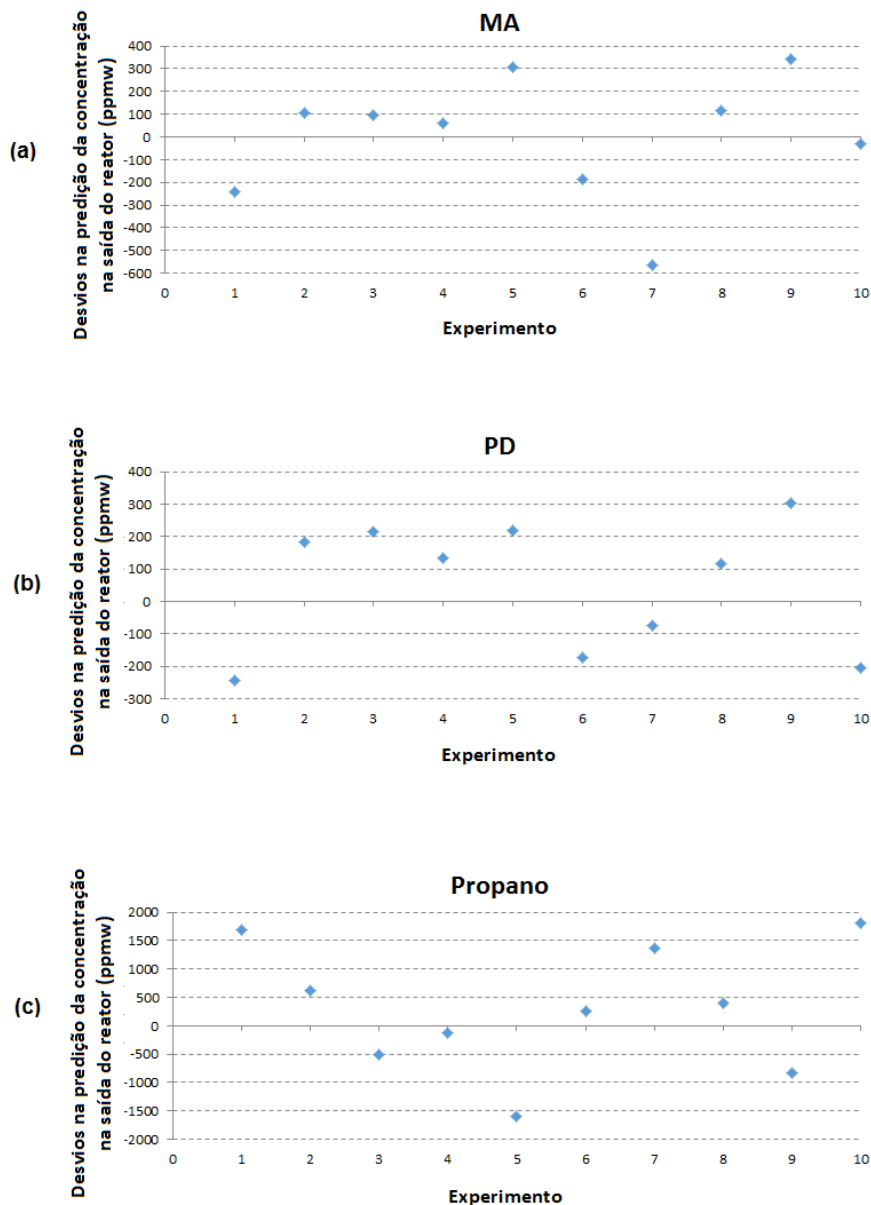
No gráfico (a) da Figura 4.19 estão apresentados os desvios (valores medidos subtraídos dos valores simulados, em ppmW) com relação à predição de metil acetileno na saída do reator, no gráfico (b) da Figura 4.19 estão apresentados os desvios com relação à predição de propadieno na saída do reator e no gráfico (c) da Figura 4.19 estão apresentados os desvios com relação à predição de propano na saída do reator.

A análise gráfica dos resíduos dos valores de concentração de MA, PD e propano na saída do reator, importante ferramenta para identificação de eventuais comportamentos tendenciosos, não sugere um erro consistente para um dado sentido ou desvio sistemático em relação ao valor médio.

Considerando a aderência dos resíduos referentes à predição das concentrações de MA, PD e propano na saída do reator à distribuição normal, é possível definir um intervalo de confiança de 95% para as predições destes modelos pela Equação 4.23, na qual ε representa o valor esperado para o resíduo, $\bar{\varepsilon}$ é o valor médio do resíduo observado durante a etapa de validação, σ é o desvio padrão da população dos desvios e n indica o número de medidas de resíduos da população, que neste caso é 10.

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} \pm 1,96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \tag{4.23}$$

Figura 4.19: Disposição gráfica dos resíduos observados na predição dos teores de MA, PD e propano na saída do reator em estudo nos 10 experimentos utilizados para a validação dos modelos de taxa de reação, em ppmW.



A conversão de um determinado componente é definida como sendo um percentual deste componente alimentado ao reator que é consumido pela reação. Idealmente esta conversão deve ser 100 % para o MA e PD no reator de hidrogenação seletiva de MAPD (eventual MAPD remanescente é hidrogenado no segundo reator, que fica em série com o primeiro).

Baseado nos dados de entrada do reator industrial (alimentados à simulação CFD), calculou-se a conversão medida no reator industrial e a conversão indicada pela simulação. Na Tabela 4.13 estão apresentados os valores de desvios referentes à conversão de MA e PD neste reator. Observa-se que o desvio máximo na predição da conversão destes componentes nos experimentos de validação do modelo foi inferior a 4 %.

Os valores preditos para os teores de MA, PD e propano na saída do reator pelos modelos aqui desenvolvidos nos 10 experimentos realizados para a validação dos modelos estão apresentados na Tabela F.1 (Anexo E).

Os correspondentes valores de desvios padrão, resíduos médios e intervalos de confiança de 95% para a predição do MA, PD e propano na saída do reator estudado, considerando os modelos desenvolvidos, estão apresentados na Tabela 4.14, sendo as concentrações destes componentes expressas em ppmW.

Tabela 4.13: Medidas dos desvios na predição da conversão de MA e PD nos experimentos realizados para validação dos modelos cinéticos para o reator industrial de hidrogenação seletiva de MAPD.

Elemento	Desvio na predição da conversão (%)									
MA	1,67	-0,77	-0,73	-0,44	-2,38	1,31	3,94	-0,86	-2,69	0,22
PD	2,42	-2,04	-2,39	-1,49	-2,57	1,79	0,76	-1,34	-3,54	2,20

Tabela 4.14: Desvios padrão, desvios médios e intervalos de confiança de 95% para o resíduo na predição de MA, PD e propano na saída do reator de hidrogenação de MAPD.

Elemento	Resíduo médio (ppmW)	σ	Intervalo de confiança 95% (ppmW)
MA	-0,1	271,0	-168,2 / 167,7
PD	47,6	201,1	-77,0 / 172,3
Propano	309	1115	-382 / 1000

Para exemplificar a interpretação destas informações, tomando a predição de MA na saída do reator como exemplo, podemos afirmar que se fizermos um grande número de predições do teor de MA na saída do reator em distintas condições operacionais, aproximadamente 95% dos valores reais (um valor desconhecido y expresso em ppmW) encontram-se dentro do intervalo $[\hat{y} - 168, 2; \hat{y} + 167, 7]$, sendo \hat{y} o valor predito para a concentração de MA, também expresso em ppmW.

Uma outra forma de se verificar a representatividade destes modelos obtidos para representar a hidrogenação do MAPD é através da avaliação dos desvios padronizados percentuais para a predição destes reagentes na saída do reator. Como explanado na seção 3.12, este conceito traduz a diferença entre as conversões medida e predita de um determinado reagente em um dado reator.

Tal conceito tem a vantagem de minimizar os efeitos decorrentes da concentração inicial sobre os desvios na predição da concentração de saída, sendo particularmente útil em reatores nos quais a concentração deste reagente na alimentação varia significativamente. Porém, este conceito não se aplica ao propano ou propeno, uma vez que o propeno é ao mesmo tempo formado e consumido e o propano adicional é formado pela hidrogenação do propeno.

Aplicando este conceito aos dados utilizados para a validação dos modelos cinéticos obtidos, verifica-se que os desvios padronizados percentuais obtidos para o MA e para o PD também obedecem a uma distribuição normal de frequências, uma vez que o valor de *p-value* para ambas as distribuições, calculados pelo método de Anderson-Darling, é superior a 0,05. Os valores dos desvios padronizados percentuais para o MA e PD obtidos com os experimentos de validação e os respectivos valores de *p-value* estão dispostos na Tabela 4.15.

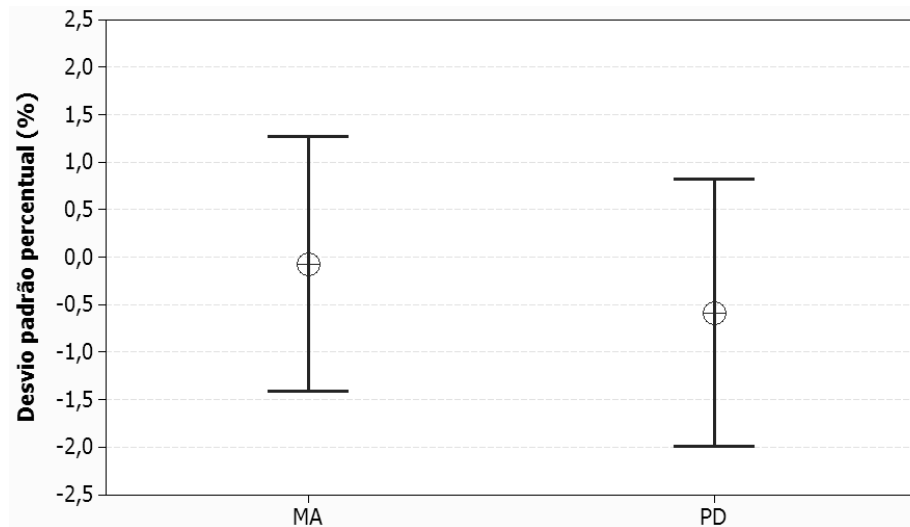
Uma vez que os valores de desvios padronizados percentuais obtidos apresentaram um comportamento compatível com a distribuição normal de frequências, podemos definir um intervalo de confiança de 95% para a variação deste parâmetro, baseado nos dados obtidos para cada reagente.

Tabela 4.15: Valores de desvios padronizados percentuais do MA e do PD obtidos a partir dos experimentos de validação e seus respectivos *p-value*.

Reagente	Desvios padronizados percentuais (%)										<i>p-value</i>
MA	1,64	-0,76	-0,71	-0,43	-2,30	1,24	3,74	-0,81	-2,54	0,19	0,464
PD	2,22	-1,88	-2,23	-1,38	-2,31	1,57	0,66	-1,17	-3,16	1,80	0,169

Desta forma, é apresentado na Figura 4.20 o intervalo esperado de variação do desvio padronizado percentual para o MA e para o PA. Este gráfico nos informa o intervalo no qual se espera encontrar o desvio padronizado percentual para cada reagente em 95% das vezes que se faz esta avaliação, considerando um número suficientemente grande de avaliações experimentais independentes. A parte negativa deste intervalo representa a faixa na qual os valores medidos experimentalmente são inferiores àqueles obtidos através da simulação e, de forma análoga, a parte positiva deste intervalo representa a faixa na qual os valores medidos experimentalmente são superiores àqueles obtidos através da simulação.

Figura 4.20: Intervalo de variação do desvio padronizado percentual para o MA e para o PD, com 95% de confiança.



Assim, podemos afirmar que o modelo cinético obtido nesta investigação para a hidrogenação do MA prevê a conversão deste reagente no reator com uma diferença em relação ao valor real entre -1,42 e 1,27 pontos percentuais, em 95% dos eventos.

Analogamente, podemos afirmar que o modelo cinético obtido para a hidrogenação do PD prevê a conversão deste reagente no reator com uma diferença em relação ao valor real entre -1,99 e 0,82 pontos percentuais, em 95% dos eventos.

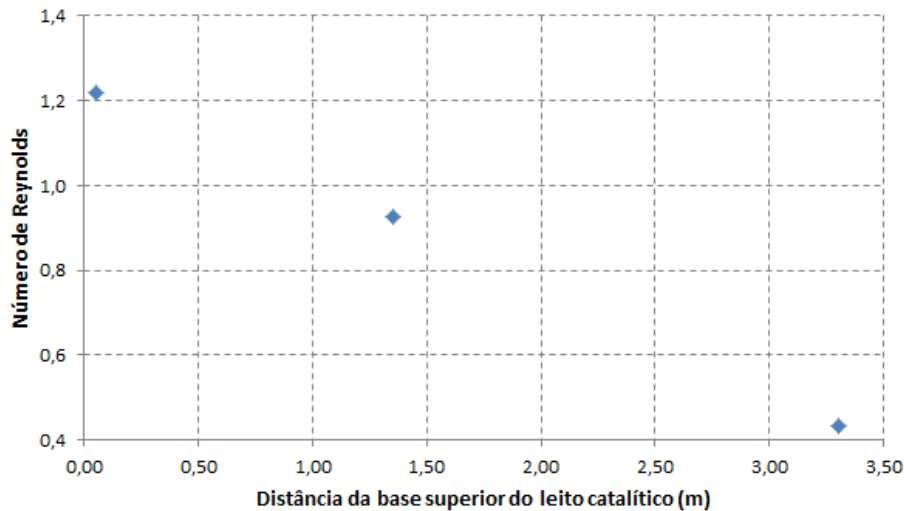
4.8 Análise Fluidodinâmica no Interior do Leito Catalítico

Considerando a viscosidade efetiva do fluido (μ_{eff}), definida como a soma da viscosidade laminar com a viscosidade turbulenta, e utilizando a definição de número de Reynolds apresentada na Equação 2.28, foi calculado o número de Reynolds médio da seção transversal em três diferentes alturas do leito catalítico (a 0,05 m, 1,35 m e 3,30 m do topo do leito). Este número de Reynolds foi calculado considerando a média ponderada das propriedades de cada uma das fases fluidas.

Este exercício visou a identificação da faixa de variação do número de Reynolds no interior do leito catalítico e, para isso, foi utilizado o ensaio número 6, dentre aqueles executados para validação dos modelos cinéticos (referente à Tabela D.1). Estes resultados estão apresentados na Figura 4.21. Como se observa, o número de Reynolds médio numa dada seção transversal do leito oscila abaixo de 1,4.

Esta faixa na qual varia o número de Reynolds ao longo do leito catalítico evidencia que o escoamento encontra-se regime trickle, e nos permite afirmar que não é estabelecido neste reator um regime plenamente turbulento, para o qual se observaria números de Reynolds superiores a 1000 (RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, 2011).

Figura 4.21: Valores médios de números de Reynolds obtidos via simulação em diversas seções transversais do leito catalítico, utilizando o ensaio número 6, dentre aqueles executados para validação dos modelos cinéticos.



Visando averiguar a compatibilidade da malha com as características do escoamento próximo às paredes, calculou-se o valor do parâmetro Y^+ , como explanado na seção 3.9.3.

Considerando os dados obtidos por simulação para a região do domínio referente ao leito catalítico (a 0,05 m do topo do leito), ainda utilizando o ensaio número 6 para validação dos modelos cinéticos, identificamos a densidade média de 255 kg/m^3 para o escoamento bifásico, a velocidade na proximidades da parede (a uma distância da parede referente a uma célula) é de $0,06 \text{ m/s}$, a altura média das células na proximidade da parede é de $0,04 \text{ m}$ e a viscosidade efetiva, também a esta distância da parede, oscila em torno de $0,1 \text{ kg/m.s}$. Desta forma, o valor obtido para Y^+ foi $6,1$. Estas propriedades foram determinadas para as duas fases conjuntamente, partindo-se dos valores para cada fase e aplicando uma ponderação pelas suas vazões.

Assim, os valores obtidos estão dentro de uma faixa recomendada pela maioria dos autores para este parâmetro (entre 5 e 30). Desta forma, a princípio, o refinamento da malha nas paredes do domínio está adequado para as características deste escoamento. Apesar de a malha não ter tido o tamanho de suas células significativamente reduzido nas proximidades das paredes, o valor de Y^+ está adequado para garantir a contabilização dos efeitos de parede. Colaboram para isso a velocidade relativamente baixa do escoamento.

Além disso, deve ser considerado o fato de a relação *área de parede/volume do leito* ser baixa comparativamente, por exemplo, aos reatores tubulares. Por esta razão, somente uma pequena parte do escoamento através do leito ocorre nas proximidades das paredes, reduzindo, assim, o impacto global de um valor Y^+ eventualmente alto. Por estas razões, não foi necessário um refinamento maior nas proximidades das paredes para se atingir o Y^+ adequado, como se observa na Figura 4.6, que se constitui num corte transversal da malha na região do domínio referente ao leito catalítico. É possível ainda notar nesta figura que, devido à ausência de paredes na região central do leito catalítico, a malha tende a adquirir uma conformação regular nesta região, apesar de se tratar de uma malha não estruturada.

Importante lembrar, porém, que o refinamento da malha deve ser o necessário para que não influencie nos resultados da simulação, o que deve ser verificado pelos testes de sensibilidade de malha.

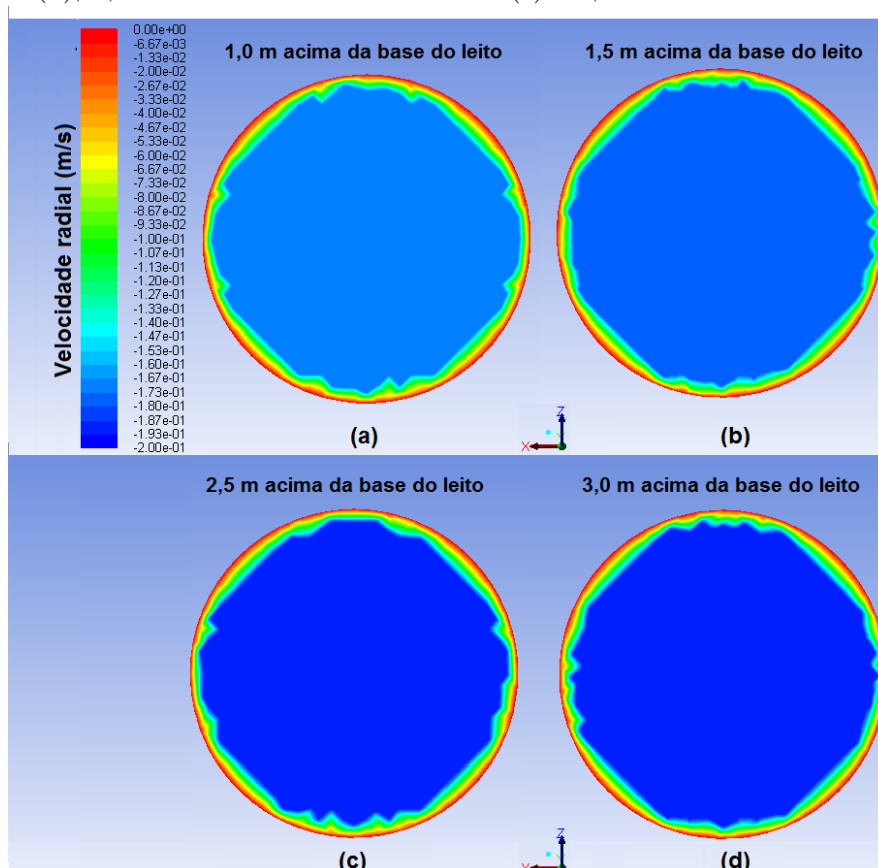
Foi também verificado a dispersão radial do perfil de velocidade axial (direção y) na região do leito catalítico. Para ilustrar o resultado obtido por simulação para este comportamento fluidodinâmico foi utilizada a simulação CFD referente ao ensaio número 6 para validação dos modelos cinéticos (referente à Tabela D.1, correspondente a 118,2 dias de operação do leito). As demais simulações apresentaram comportamentos similares.

Os resultado da simulação estão representados na Figura 4.22, onde é possível constatar que a velocidade axial (em m/s) varia entre 0 e 0,20 m/s ao longo do reator, tanto axialmente quanto radialmente. Nesta figura foram analisados planos situados a 1,0 m, 1,5 m, 2,5 e 3,0 m acima da base inferior do leito catalítico.

Este resultado mostra que, para a vazão volumétrica praticada e para o valor de N deste leito (razão entre o diâmetro do reator e o diâmetro da partícula de catalisador, que neste reator industrial é cerca de 400), não se observa a formação de um caminho preferencial para escoamento através do leito, que seria indesejável, já que resultaria em uma variação muito grande do tempo de residência das moléculas no leito catalítico.

Observa-se que nas proximidades da parede do reator a velocidade de escoamento é reduzida, aproximando-se de zero. A diminuição da velocidade axialmente é bastante discreta. Apesar de haver um aumento da temperatura (que colabora para aumentar a vazão volumétrica) a diminuição da vazão molar devido às reações de hidrogenação, em especial a vazão de hidrogênio, é responsável por uma pequena diminuição da velocidade do escoamento ao longo leito catalítico. O aumento da fração líquida na parte final do leito só não é maior devido ao aumento da temperatura que resulta na vaporização de parte da fase líquida (mecanismo de transferência de massa entre fases também contemplada por esta simulação CFD).

Figura 4.22: Análise da dispersão radial da velocidade axial no interior do leito catalítico em diversas seções transversais, tomadas a 1,0 m da base do leito catalítico (a), 1,5 m da base do leito catalítico (b), 2,5 m da base do leito catalítico (c) e 3,0 m da base do leito catalítico (d).



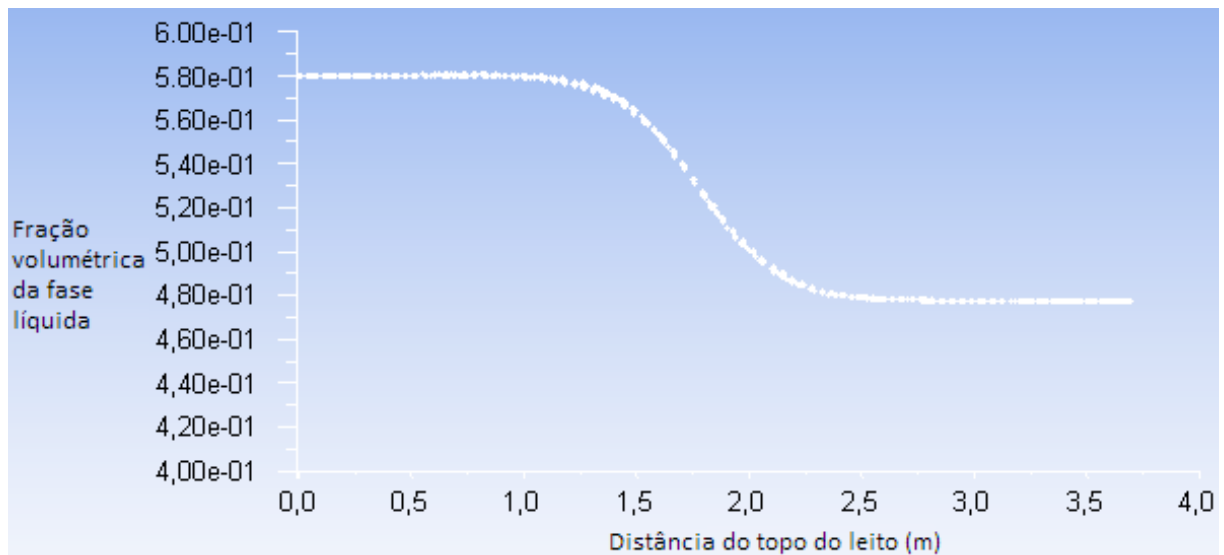
Ainda tomando como exemplo a simulação referente a este ensaio número 6 para validação dos modelos cinéticos, vemos na Figura 4.23 o resultado da variação da fração volumétrica da fase líquida ao longo do leito, onde o eixo das abcissas é a distância em relação ao topo do leito.

A fração volumétrica da fase líquida varia de aproximadamente 0,47 na parte inicial do leito (topo) até cerca de 0,58 na região final deste leito (fundo). Isto se deve principalmente ao aumento da temperatura, que favorece a vaporização de parte da fase líquida, apesar de parte do hidrogênio ser consumido pelas reações.

A curva apresentada na Figura 4.23 foi tomada no eixo central do leito (eixo y). De fato, a variação radial da fração volumétrica da fase líquida é muito pequena, vemos que a simulação CFD deste reator não indica uma variação radial significativa da fração volumétrica da fase líquida, o que é consistente com o baixo valor do número de Reynolds calculado. Novamente colabora para isso o alto valor de N (cerca de 400), que ajuda na uniformização da velocidade radial. Em geral, a literatura considera que um valor de N

a partir de 25 já é suficiente para se considerar válida a premissa de meio poroso. A título de exemplo, tomando-se ainda o ensaio número 6 dos experimentos de validação, os resultados de fração volumétrica da fase líquida tomados na seção reta a dois metros do topo do leito indica uma variação de 0,498 a 0,504.

Figura 4.23: Análise da variação da fração volumétrica da fase líquida ao longo do leito catalítico, no experimento número 6 dos ensaios de validação.



Estes resultados respondem à pergunta sobre o efeito conjunto do aumento da temperatura do leito (que faz aumentar a fração vaporizada) e o consumo de hidrogênio (que reduz a fração vaporizada), concluindo-se que nas condições de operação avaliadas há uma baixa variação da fração vaporizada radialmente, ao passo que a variação desta fração vaporizada axialmente é significativa, não podendo ser relevado seu efeito na modelagem do reator, como fizeram até então os autores que pesquisaram a cinética desta reação em fase líquida (SAMIMI et al., 2015; UYGUR; ATALAY; SAVASCI, 1998; WU et al., 2011; YU et al., 2002).

4.9 Perfil de Distribuição das Reações

Os valores de taxa de reação ao longo do leito, obtidos via simulação CFD, é resultado de diversos fatores, tais como temperatura, concentração de reagentes, energia de ativação e atividade do catalisador. Com se observa nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26, a taxa de reação de hidrogenação de MA é mais intensa comparada à taxa de hidrogenação de PD e propeno, coerente com os valores de energia de ativação divididos por R (EK_{MA} , EK_{PD} e EK_{PE}) apresentados na Tabela 4.11. De modo a facilitar a comparação, a escala da medida de taxa de reação nestas três figuras são iguais.

Figura 4.24: Resultado da simulação CFD referente à distribuição da reação de hidrogenação de MA PD e propeno ao longo do leito catalítico após 97,9 dias de operação.

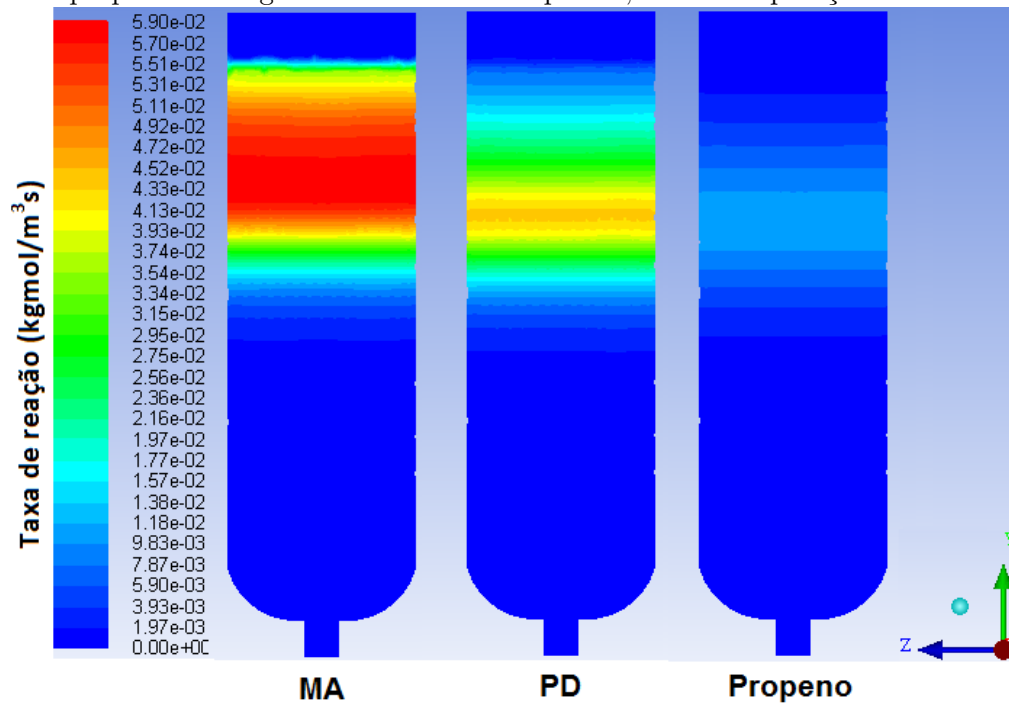


Figura 4.25: Resultado da simulação CFD referente à distribuição da taxa de reação de hidrogenação de MA PD e propeno ao longo do leito catalítico após 118,2 dias de operação.

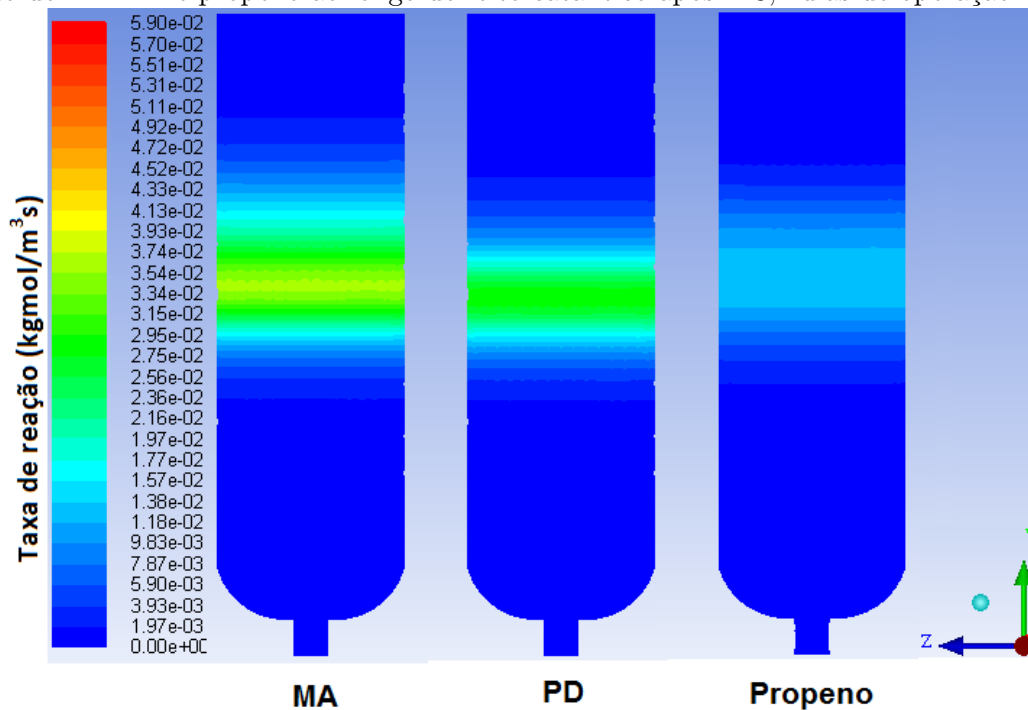
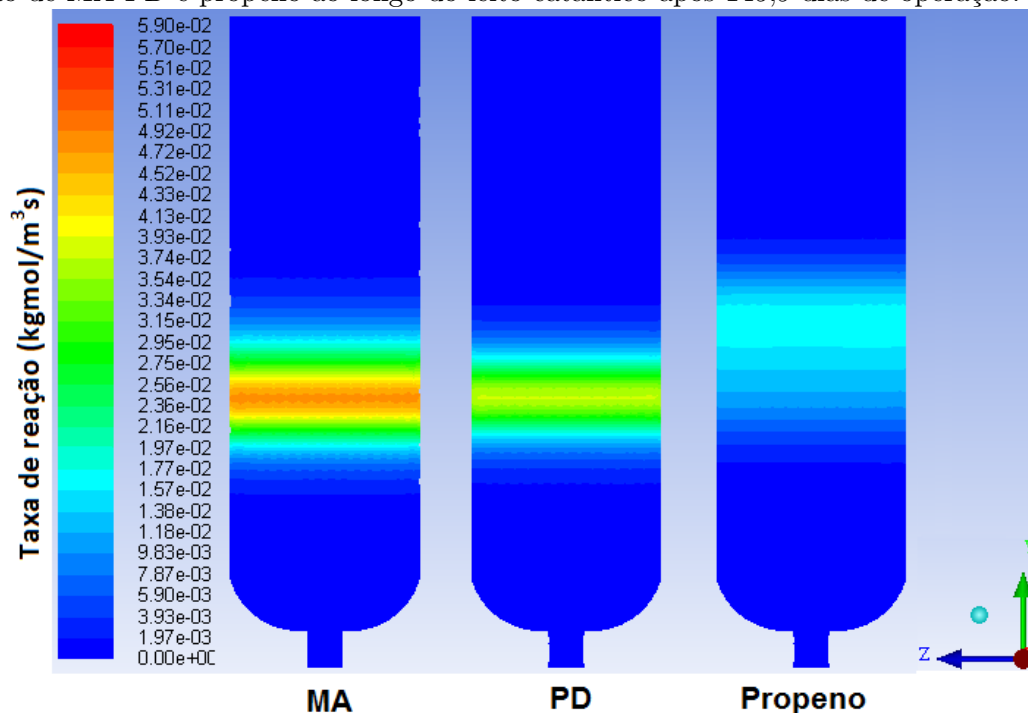


Figura 4.26: Resultado da simulação CFD referente à distribuição da taxa de reação de hidrogenação de MA PD e propeno ao longo do leito catalítico após 145,9 dias de operação.

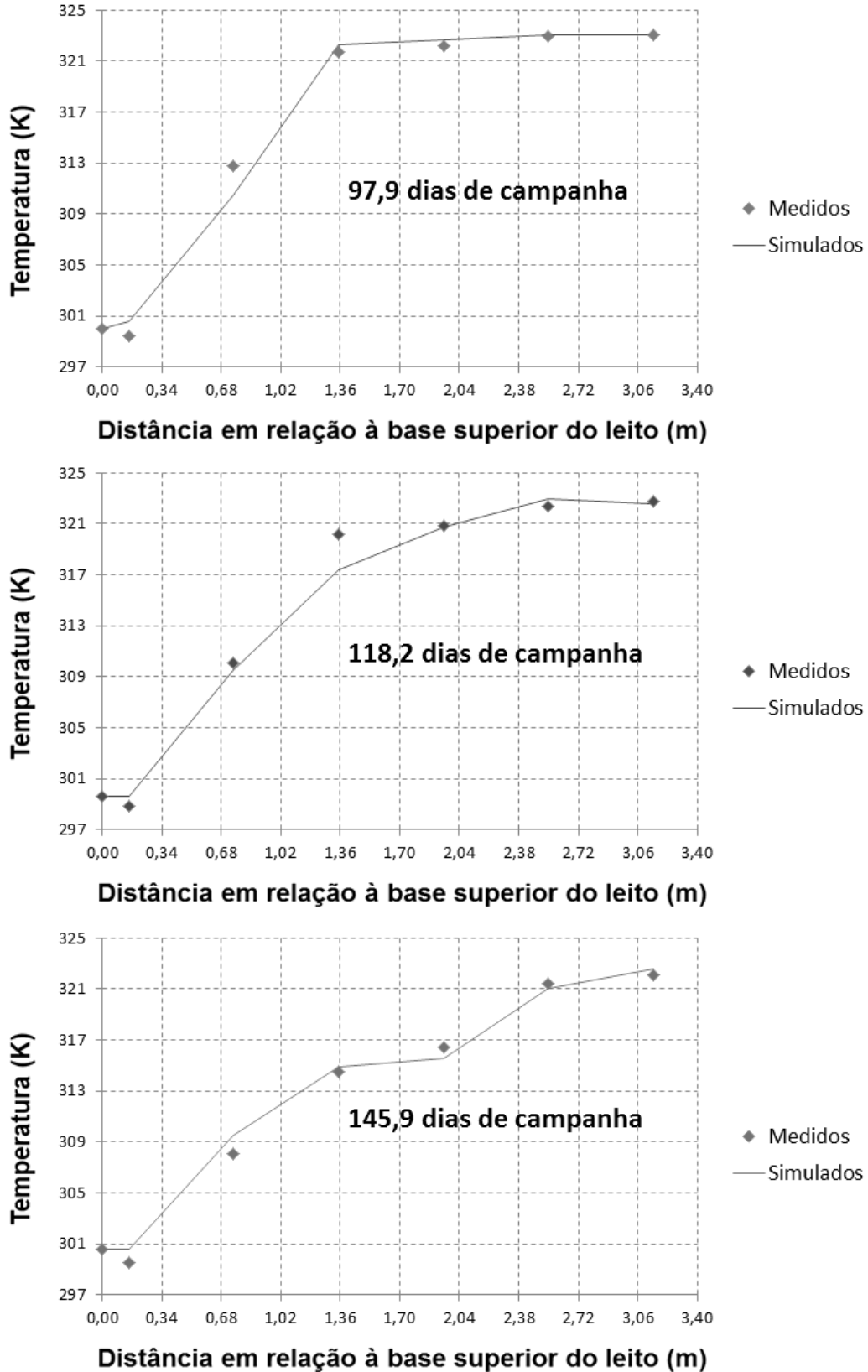


É possível também observar a evolução da frente de reação ao longo da campanha do reator. A frente de hidrogenação do propeno tende a ocorrer após, ou concomitantemente, com as reações de hidrogenação de MA e PD no início e meio da campanha do reator. Porém, ao se aproximar do final da campanha do leito, a reação e hidrogenação de propeno tende a se adiantar em relação às outras reações, o que de fato ocorre no reator industrial, onde se observa uma perda de seletividade ao se aproximar do final da campanha do leito catalítico. Isto é indesejável, na medida em que o aumento de temperatura decorrente da reação de hidrogenação de propeno inibe a absorção de hidrogênio pela fase líquida, limitando a taxa de reação de hidrogenação de MA e PD. Do ponto de vista do mecanismo de reação, este fenômeno pode ser interpretado como uma inibição preferencial dos sítios catalíticos menos ativos (mais seletivos) ao longo da campanha.

De forma análoga aos parâmetros fluidodinâmicos, também aqui não se observa uma variação radial significativa das taxas de reações neste corte central do leito em qualquer destes três momentos da campanha do leito. Isto ajuda a reforçar a conclusão acerca da inexistência de limitações de transporte restringindo a taxa de reação. Em geral, uma variação radial da taxa de reação é associada a limitações de transporte entre partículas.

A evolução do perfil de temperatura do leito ao longo da campanha é resultado dos efeitos combinados dos calores de reação de hidrogenação de MA, PD e propeno. O perfil de temperatura resultante está ilustrado na Figura 4.27.

Figura 4.27: Resultado da simulação CFD referente à distribuição da temperatura (em K) ao longo do leito catalítico após 97,9, 118,2 e 145,9 dias de operação, comparados com os valores medidos.



Como se observa, a temperatura fica limitada nos três momentos da campanha a um valor máximo de 323 K, isto se deve à redução da absorção de hidrogênio pela fase líquida com o aumento da temperatura, sendo que acima de 323 K o teor de hidrogênio na fase líquida é desprezível para efeitos práticos, não ocorrendo mais reação de hidrogenação. Este gráfico ilustra a temperatura na linha axial central do reator, considerado adiabático. Também aqui não se observa uma variação radial significativa da temperatura.

As Figuras 4.28, 4.29 e 4.30 representam respectivamente os perfis axiais de concentração simulados de MA, PD e propano nos três momentos da campanha que temos utilizado para ilustrar o comportamento do reator.

Figura 4.28: Resultado da simulação CFD referente à distribuição da concentração de MA (fração mássica) ao longo do leito catalítico após 97,9, 118,2 e 145,9 dias de operação.

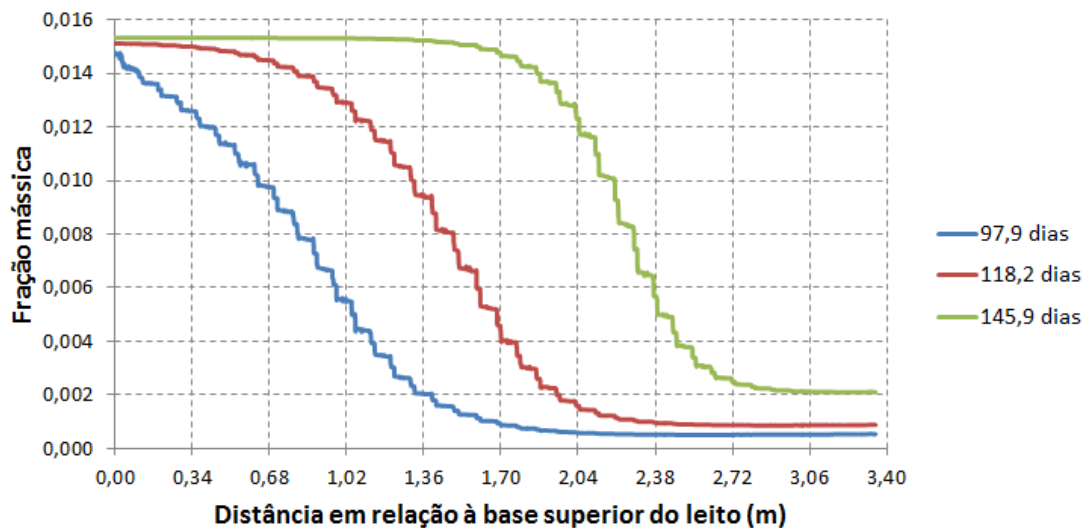


Figura 4.29: Resultado da simulação CFD referente à distribuição da concentração de PD (fração mássica) ao longo do leito catalítico após 97,9, 118,2 e 145,9 dias de operação.

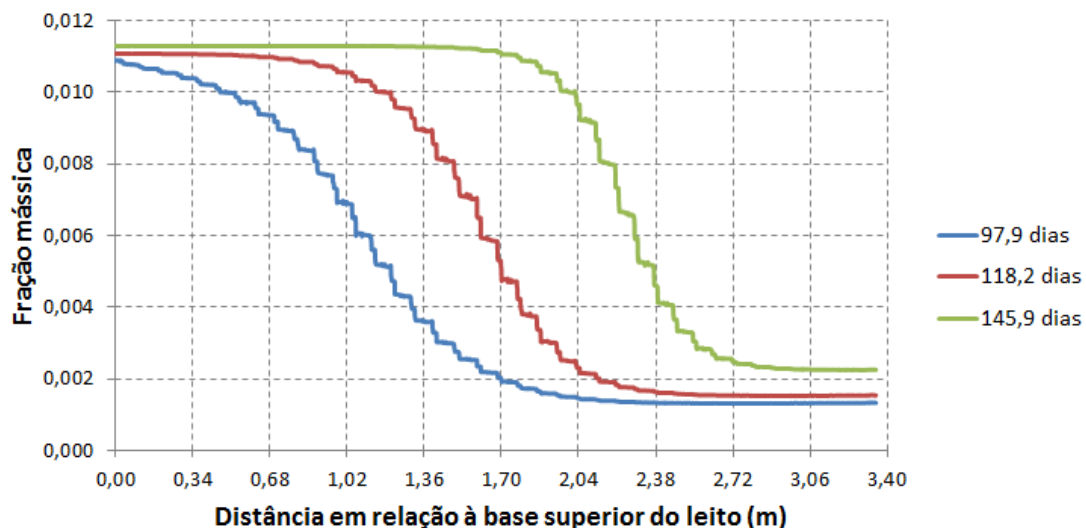
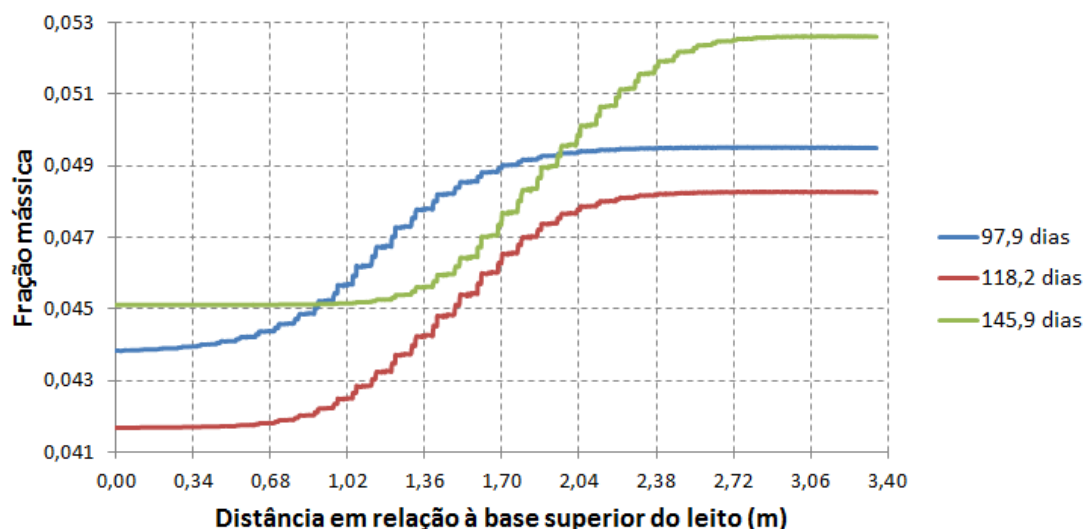


Figura 4.30: Resultado da simulação CFD referente à distribuição da concentração de propano (fração mássica) ao longo do leito catalítico após 97,9, 118,2 e 145,9 dias de operação.



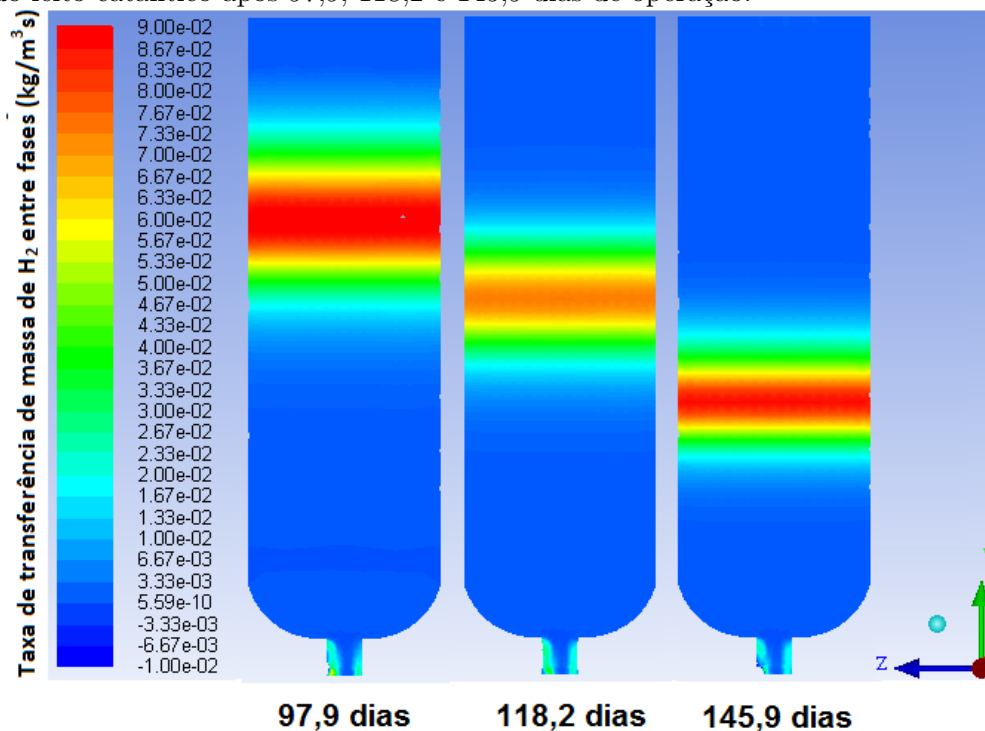
O perfil axial de concentração de propano mostra que, juntamente com a evolução da campanha do leito, ocorre um aumento da taxa de reação de hidrogenação de propeno em relação às reações de hidrogenação de MA e PD. Isto caracteriza a redução da seletividade do leito catalítico, já que o objetivo do reator é hidrogenar o MA e PD, não o propeno. Como consequência, ocorre maior geração de propano no reator.

Nos três momentos da campanha tomados como exemplo, referentes a 97,9, 118,2 e 145,9 dias de operação, os resultados simulados mostram que o aumento da concentração de propano foi respectivamente de 0,56, 0,66 e 0,75 pontos percentuais (coerentes com os dados experimentais que mostraram um aumento da concentração de propano de 0,74, 0,68 e 0,93 pontos percentuais, respectivamente).

A taxa de reação guarda estreita relação com o teor de hidrogênio na fase líquida. Este hidrogênio é consumido e repostado através da transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida, sendo que a concentração de saturação é função da temperatura de equilíbrio. A taxa de transferência de massa de hidrogênio entre as fases (expresso em $\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$) está representado na Figura 4.31, a título de ilustração, em três diferentes momentos da campanha do leito.

Os valores obtidos por simulação para a transferência de massa de hidrogênio entre fases se aproximaram de $0,09 \text{ kg}/\text{m}^3\text{s}$, mas não mostrou saturação neste valor. O fato de não apresentar uma saturação desta taxa em $0,09 \text{ kg}/\text{m}^3\text{s}$ sinaliza que o algoritmo empregado na UDF não é um fator limitante para a transferência de massa de hidrogênio, o que seria indesejável.

Figura 4.31: Perfil da taxa de transferência de massa de hidrogênio entre as fases (em $\text{kg}/\text{m}^3\text{s}$) ao longo do leito catalítico após 97,9, 118,2 e 145,9 dias de operação.



O deslocamento da região de máxima transferência de massa de hidrogênio entre fases se desloca, aproximando-se da parte final do leito conforme se avança na campanha. Isto se deve ao deslocamento da região de máximas taxas de reações, que apresentou comportamento similar.

4.10 Comparação com a Literatura

Devido ao fato de ser uma tecnologia relativamente recente, não estão disponíveis na literatura aberta muitos estudos sobre a hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida. Porém, é possível utilizar algumas métricas para comparar a acurácia da investigação desta Tese com aqueles obtidos por estes poucos estudos publicados na literatura aberta.

Uygun, Atalay e Savasci (1998) realizaram seus estudos baseados em dados de reatores de laboratório, com leito catalítico de pequeno volume (10^{-6}m^3), de modo a permitir a medição da taxa de reação pontual a uma dada temperatura e minimizar os efeitos de transporte. Com isto, eles desenvolveram um modelo simplificado de taxa de reação, com foco em identificar os efeitos do tempo de residência e da temperatura sobre a taxa de reação. Embora usando abordagens diferentes, o presente estudo e a investigação empreendida por Uygun, Atalay e Savasci (1998) podem ser comparados quanto ao desvio

percentual na predição da taxa de reação. Mesmo utilizando condições experimentais e equipamentos de diferentes escalas, ambos os estudos se propõem a desenvolver um modelo que descreva a conversão medida experimentalmente, seja num reator diferencial (como aquele utilizado por [Uygun, Atalay e Savasci \(1998\)](#)), seja o valor integral ao longo de um reator industrial (como aquele utilizado no presente estudo). Esta comparação está apresentada nas Tabelas 4.16 e 4.17.

Um dos parâmetros utilizados para esta comparação é o MSE (Erro Quadrático Médio, do inglês *Mean Square Error*). O MSE é calculado pela Equação 4.24 e constitui-se em uma medida de acurácia muito utilizada em ajustes de séries temporais ([JAMES et al., 2013](#)). Quando temos *outliers* em nosso conjunto de dados, essa medida é mais afetada do que outros parâmetros estatísticos.

$$MSE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m [y_i - \hat{y}_i]^2 \quad (4.24)$$

Esta análise permite concluir que, apesar dos cuidados metodológicos adotados por [Uygun, Atalay e Savasci \(1998\)](#), o presente estudo apresenta maior acurácia na predição da taxa de reação (expressar aqui como o número de moles convertidos de um dado componente por unidade de tempo e por unidade de massa de catalisador).

Tabela 4.16: Comparação entre o presente estudo e a investigação de [Uygun, Atalay e Savasci \(1998\)](#) quanto à capacidade de predição da taxa de reação de hidrogenação de MA, usando como parâmetros o desvio absoluto médio e o MSE (*Mean Square Error*)

Parâmetro	(UYGUR; ATALAY; SAVASCI, 1998)	Presente estudo
Erro absoluto médio (%)	13,3	1,5
MSE	0,0456	0,0021

Tabela 4.17: Comparação entre o presente estudo e a investigação de [Uygun, Atalay e Savasci \(1998\)](#) quanto à capacidade de predição da taxa de reação de hidrogenação de PD, usando como parâmetros o desvio absoluto médio e o MSE (*Mean Square Error*)

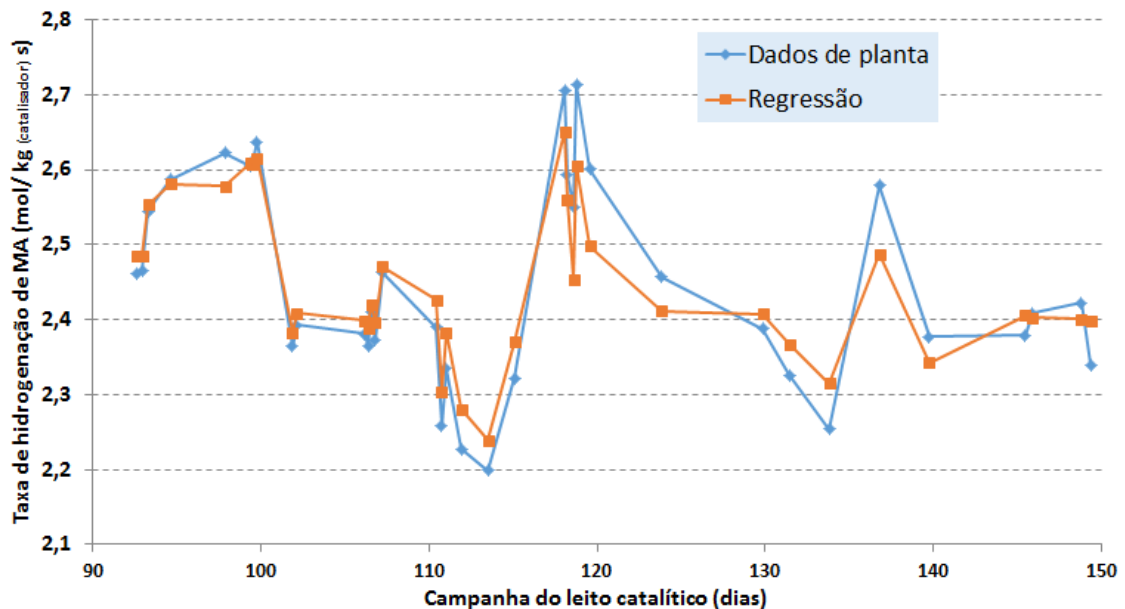
Parâmetro	(UYGUR; ATALAY; SAVASCI, 1998)	Presente estudo
Erro absoluto médio (%)	19,9	3,2
MSE	0,0391	0,0038

Podemos creditar este melhor desempenho do presente estudo ao modelo fenomenológico adotado para descrever a taxa de reação (mais completo do que aquele utilizado por [Uygun, Atalay e Savasci \(1998\)](#)) e também ao fato de termos utilizado CFD na modelagem

do reator, o que permitiu contabilizar os efeitos da vaporização do hidrocarbonetos, da absorção de hidrogênio pela fase líquida e os efeitos de dispersão de calor, massa e momento no interior do leito catalítico.

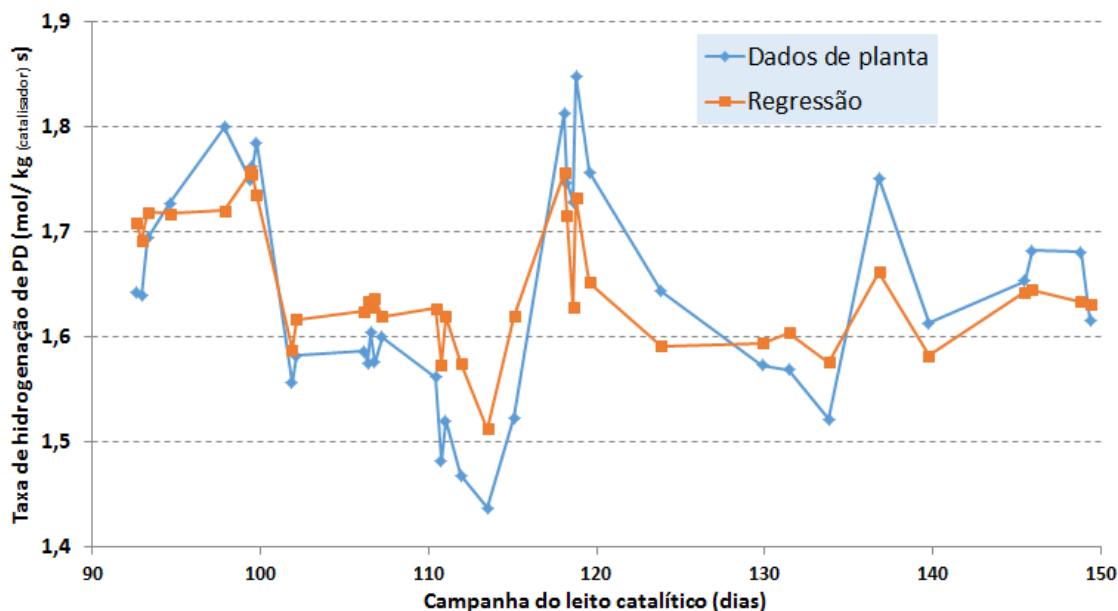
A comparação entre os valores medidos e preditos por esta investigação para as taxas médias de reação de MA e PD ao longo do leito catalítico estão representados nas Figuras 4.32 e 4.33. Não é aplicável a comparação direta entre as taxas de reação obtidas por diversos estudos, uma vez que eles dependem de diversos fatores intrínsecos de cada sistema (teor de reagente na carga, temperatura, pressão e vazão de alimentação, teor de hidrogênio na carga etc).

Figura 4.32: Valores medidos na planta industrial e obtidos por esta investigação para as taxas médias de hidrogenação de MA ao longo do leito catalítico em diferentes momentos da campanha do reator.



Mais recentemente, Wu et al. (2011) publicaram um estudo que se assemelha ao que se fez nesta Tese (também fazendo uso de dados de sistemas industriais), exceto pelo fato de Wu et al. (2011) terem estabelecido algumas suposições simplificadoras. Estas simplificações adotadas por Wu et al. (2011) incluem a utilização de um modelo *plug flow* para o reator, não consideração dos efeitos difusionais ou qualquer efeito de transporte de massa, calor ou quantidade de movimento e não inclusão de um modelo para a vaporização parcial dos hidrocarbonetos ou para a variação da concentração de hidrogênio na fase líquida em função da temperatura. Além disso, o estudo cinético para a reação de hidrogenação de MAPD em fase líquida publicado por Wu et al. (2011) não apresentam os valores obtidos para os parâmetros dos modelos cinéticos nem os valores das medidas experimentais ou os valores preditos pelos modelos cinéticos.

Figura 4.33: Valores medidos na planta industrial e obtidos por esta investigação para as taxas médias de hidrogenação de PD ao longo do leito catalítico em diferentes momentos da campanha do reator.



Como resultados, Wu et al. (2011) apresentam os dados de concentração normalizados (medidos e preditos) na saída do reator industrial. Também apresentam o MSE referente aos componentes na saída do reator, mas não informam a que medida de concentração (dados normalizados, fração molar ou mássica, concentração molar etc) se refere este MSE.

A normalização dos dados de saída do reator proposta por Wu et al. (2011) é descrito pela Equação 4.25.

$$N_i = \frac{[i] - [i]_{min}}{[i]_{max} - [i]_{min}} \quad (4.25)$$

Onde N_i é o valor normalizado da concentração do componente i , $[i]$ é a concentração do componente i (predita ou medida) na saída do reator, $[i]_{min}$ é o valor mínimo de concentração do componente i na série analisada e $[i]_{max}$ é o valor máximo de concentração do componente i nesta série analisada.

Nas Figuras 4.34, 4.35, 4.36 e 4.37 estão apresentadas as séries temporais dos valores medidos e preditos das concentrações normalizadas de MA e PD na saída do reator, comparando resultados do estudo de Wu et al. (2011) com aqueles obtidos pelo presente trabalho.

Figura 4.34: Série temporal dos valores normalizados de concentração de MA, medidos em planta industrial e preditos pelo modelo, na saída do reator, segundo a investigação de Wu et al. (2011).

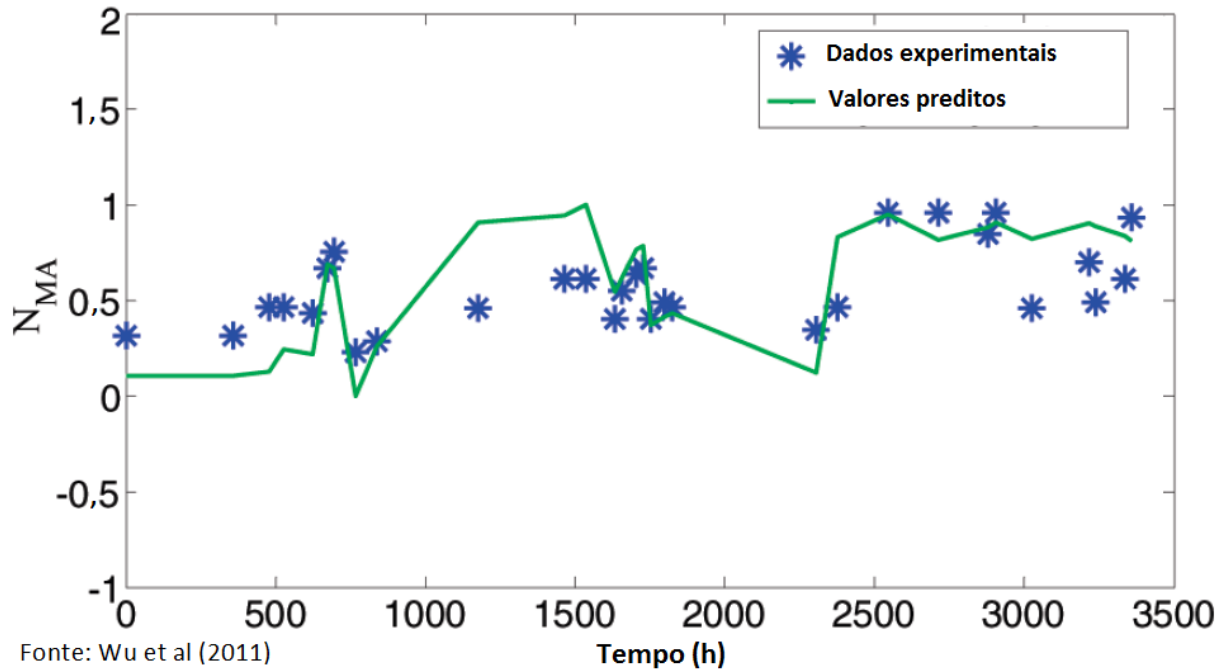


Figura 4.35: Série temporal dos valores normalizados de concentração de MA, medidos em planta industrial e preditos pelo modelo, na saída do reator, segundo a presente investigação.

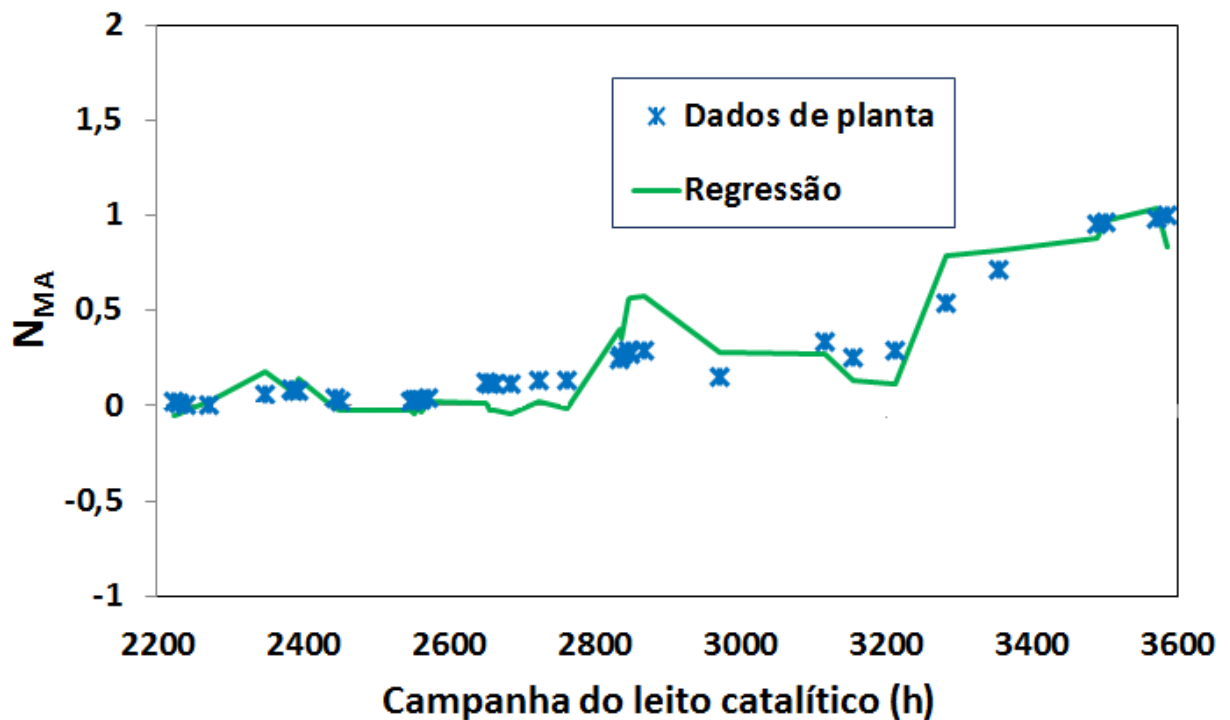


Figura 4.36: Série temporal dos valores normalizados de concentração de PD, medidos em planta industrial e preditos pelo modelo, na saída do reator, segundo a investigação de Wu et al. (2011).

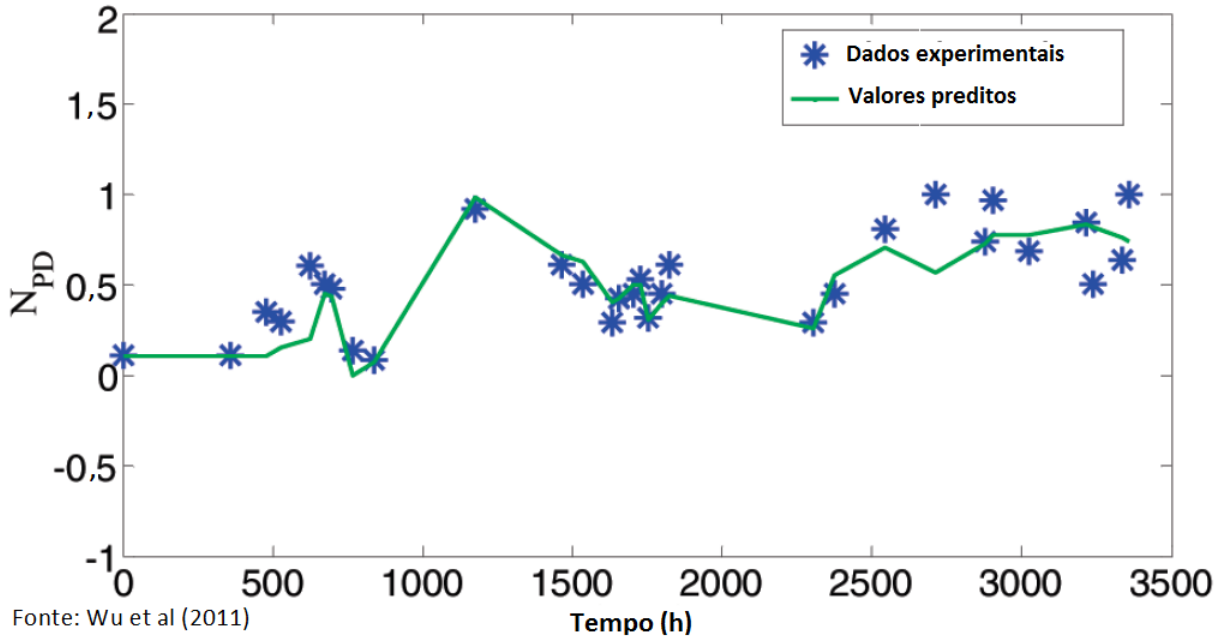
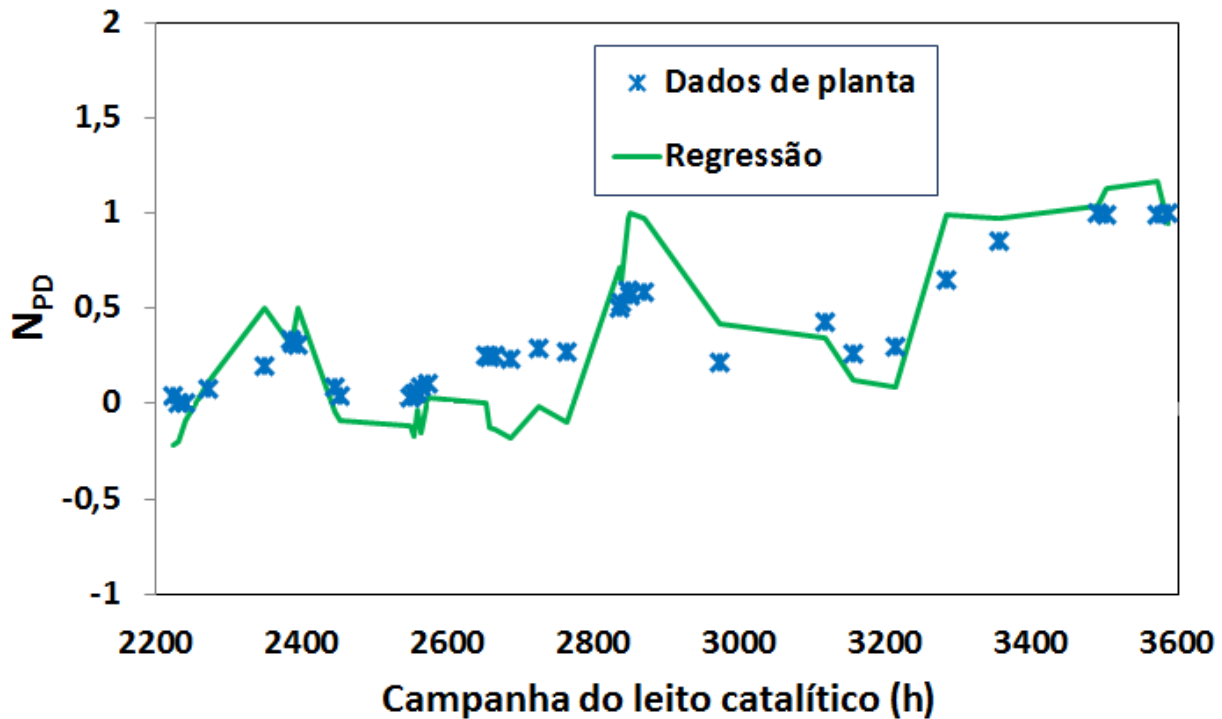


Figura 4.37: Série temporal dos valores normalizados de concentração de PD, medidos em planta industrial e preditos pelo modelo, na saída do reator, segundo a presente investigação.



Conforme se observa, há um melhor ajuste dos modelos propostos por esta Tese aos dados experimentais, comparativamente ao ajuste obtido por Wu et al. (2011), em especial na predição da conversão do metil acetileno. Provavelmente, isto se deve à abordagem adotada pelo presente trabalho, baseada na CFD, que proporciona a contabilização de efeitos locais decorrentes da dispersão de massa e energia e de transferência de massa entre fases.

Entretanto, a comparação do desempenho do modelo obtido por este trabalho com aquele desenvolvido por Wu et al. (2011) fica prejudicada pelo fato de não terem sido publicados por aqueles pesquisadores os valores regredidos para os parâmetros dos modelos cinéticos propostos. Além disso, também não são publicados por aqueles autores os valores de conversão de MA ou PD, na etapa de regressão ou validação dos modelos, nem os correspondentes valores das demais variáveis de processo, mas somente os valores normalizados de MA e PD na saída do reator, isto é, a fração da faixa máxima de variação da concentração de determinado componente (também não informada) obtida por uma dada medida (representada na Equação 4.25).

4.11 Atuação para Otimização do Reator Industrial

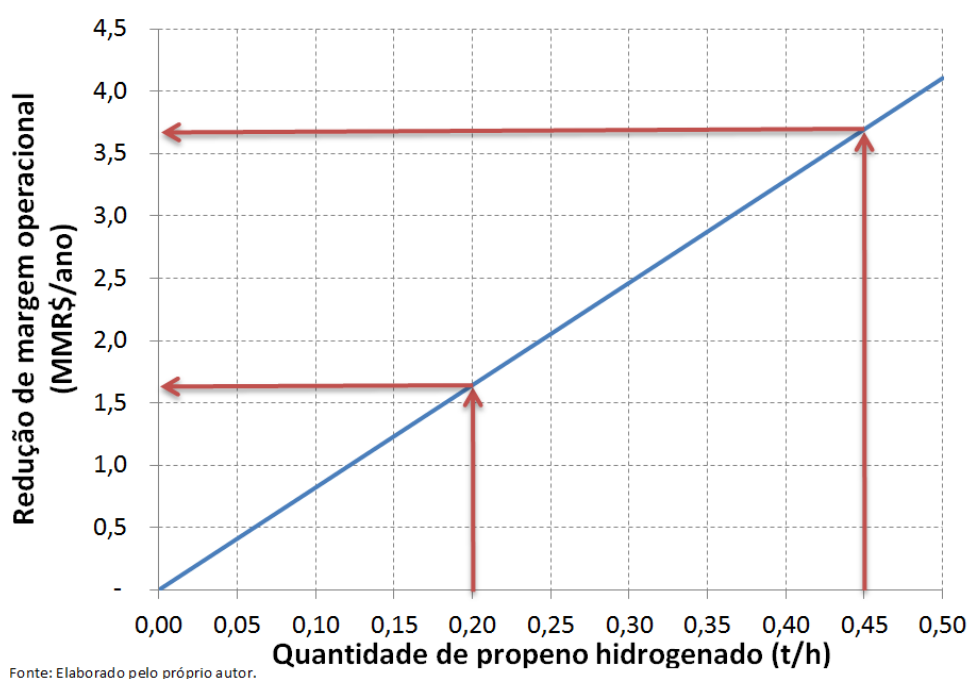
Esta investigação focou no desenvolvimento dos modelos cinéticos para a hidrogenação de MAPD em reatores trickle bed, visando, por fim, a utilização destes modelos para a otimização operacional de um sistema industrial de hidrogenação seletiva de MAPD. Esta otimização não se traduz em impacto social ou ambiental relevante nem aumento significativo da capacidade produtiva desta unidade. Porém, uma vez que o melhor entendimento do comportamento do sistema de purificação do propeno grau polímero colabora para a minimização do reprocessamento pelas plantas de pirólise, esta investigação deve identificar o conjunto de parâmetros operacionais que proporcione ganho energético nas operações destas plantas industriais e de rendimento em produtos nobres, em particular de propeno.

Como explanado no Capítulo 2, o rendimento da matéria prima em produtos de alto valor agregado e a eficiência energética são fatores decisivos para a competitividade de uma planta petroquímica. Assim sendo, o resultado final desta investigação é o aumento da seletividade do reator trickle bed estudado. A metodologia aqui empregada pode ser replicada para outros reatores similares.

A seguir é ilustrada a quantificação dos resultados financeiros que poderiam ser obtidos com um dado aumento da seletividade em um reator hipotético, considerando os cenários e a metodologia descritos nas seções 3.13 e 3.14.

Com este exemplo didático, conclui-se que a diferença de seletividade do leito catalítico do reator de hidrogenação de MAPD, tomando-se os cenários descritos, resulta em uma diferença de margem operacional de cerca de 2,0 milhões de Reais por ano. Ainda usando esta base de cálculo, construiu-se um gráfico ilustrativo (Figura 4.38) da perda de margem operacional deste processo em função da quantidade de propeno hidrogenado, referenciando-se à situação ideal (100% de seletividade, quando não há hidrogenação de propeno). Nesta Figura também estão sinalizados os dois cenários descritos no exemplo acima.

Figura 4.38: Redução da margem operacional da unidade industrial (MMR\$/ano) em função da quantidade de propeno hidrogenado (t/h) no reator de hidrogenação de MAPD.



Uma análise similar, aplicada ao reator industrial cujos dados de processo foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, mostrou um potencial de captura financeira de aproximadamente 1 milhão de Reais anualmente.

Uma abordagem parecida foi adotada por [Mota, Braga e Chaves \(2005\)](#), que também entenderam a oportunidade de ganho de margem operacional com o melhor ajuste das condições de operação deste reator, minimizando a hidrogenação indesejável do propeno. Porém, [Mota, Braga e Chaves \(2005\)](#) optaram pela implantação de um controle avançado (AspenTech DMC). É reportado que esta otimização do reator resultou em um ganho anual de 5 milhões de reais para aquela planta da Repsol.

Com foco em se determinar o conjunto de variáveis manipuláveis que maximiza a atividade catalítica do leito (minimiza o teor de MAPD na saída do reator) e maximiza a seletividade do leito catalítico (mínima hidrogenação de propano) foi obtida, via simulação e utilizando

os modelos cinéticos e de desativação obtidos, uma superfície de respostas do reator às modificações das variáveis manipuláveis, usando a metodologia descrita na seção 3.14. As condições das variáveis não manipuladas estão definidas na Tabela 3.9.

Os resultados destas simulações estão apresentados na Tabela 4.18, onde está explicitada a vazão de propeno hidrogenado neste reator, que pode ser relacionado com a seletividade deste leito catalítico.

Tabela 4.18: Resultados das simulações CFD para obtenção da superfície de respostas para o reator após 125 dias de operação, considerando uma determinada vazão e composição de carga fresca.

Recirculação (kg/h)	Vazão de H_2 (kg/h)	Composição de saída (fração mássica)				Hidrogenação de propeno (kg/h)
		MA	PD	Propeno	Propano	
40.000	99,8	0,002626	0,003185	0,948249	0,045940	478,4
40.000	107,0	0,002486	0,003051	0,948434	0,046030	481,6
40.000	115,6	0,002257	0,002826	0,949210	0,045707	505,3
40.000	123,0	0,002115	0,002705	0,949900	0,045279	455,4
42.000	99,8	0,002142	0,002708	0,948260	0,046890	511,5
42.000	107,0	0,002009	0,002579	0,948546	0,046867	510,7
42.000	115,6	0,001838	0,002412	0,948910	0,046841	509,8
42.000	123,0	0,001651	0,002238	0,949815	0,046295	490,8
44.200	99,8	0,001609	0,002163	0,947831	0,048397	564,0
44.200	107,0	0,001555	0,002117	0,947786	0,048542	569,0
44.200	115,6	0,001405	0,001968	0,948161	0,048466	566,4
44.200	123,0	0,001197	0,001759	0,949377	0,047667	538,6
46.800	99,8	0,001141	0,001678	0,948524	0,048657	573,0
46.800	107,0	0,001020	0,001549	0,948596	0,048836	579,3
46.800	115,6	0,000869	0,001385	0,948812	0,048934	582,7
46.800	123,0	0,000752	0,001258	0,949036	0,048954	583,4

A superfície de resposta do reator quanto ao teor de MAPD na sua saída, ajustada a partir dos pontos obtidos por simulação, está representada graficamente na Figura 4.39. Esta superfície aponta qualitativamente o sentido da evolução do teor de MAPD na saída do reator trickle bed quando são manipuladas a vazão de recirculação do reator e a vazão de hidrogênio alimentada. Importante lembrar que esta superfície em particular foi calculada considerando uma determinada vazão de carga fresca, temperatura de alimentação e teor de MAPD nesta carga fresca. Além disso, esta superfície muda em função do estágio da campanha em que o leito catalítico se encontra. Nesta Figura está exemplificada a curva para 125 dias de operação do leito.

Esta superfície de respostas nos permite perceber que, para esta carga fresca e demais condições de processo não manipuláveis (valores típicos da operação industrial deste reator), o avanço das reações de hidrogenação de MAPD é tanto maior quanto maiores forem as vazões de recirculação e de hidrogênio alimentadas ao reator. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de a recirculação funcionar também como um fluido de arrefeci-

mento térmico, na medida em que colabora para minimizar o aumento da temperatura da mistura reacional para um mesmo avanço da reação de hidrogenação de MAPD. Com isto, quando se aumenta a vazão de recirculação, é garantido um maior teor de hidrogênio na fase líquida após se hidrogenar uma determinada quantidade de MAPD.

Para o reator estudado, na janela operacional na qual foi desenvolvida a superfície de respostas e naquele momento da campanha do leito (que influencia no perfil de atividade catalítica), o teor de MAPD na saída do reator pode variar de 2010 ppmW (com recirculação de 46800 kg/h e alimentação de 123 kg/h de hidrogênio) a 5810 ppmW (com recirculação de 40000 kg/h e alimentação de 99,8 kg/h de hidrogênio). Sendo que o teor de MAPD na saída do reator apresenta maior sensibilidade à vazão de recirculação do que à vazão de hidrogênio. Esta faixa significativamente larga de variação do teor de MAPD na saída do reator em função dos ajustes operacionais sinaliza o potencial desta otimização na campanha do leito catalítico e conseqüentemente na sua vida útil, uma vez que o processo de regeneração (realizado a temperaturas próximas de 500°C, portanto a alta severidade) reduz a vida útil deste leito.

Um outro parâmetro chave de desempenho do leito catalítico é a sua seletividade, significando aqui a sua capacidade de hidrogenar MAPD em detrimento do propeno. A superfície de respostas deste leito quanto à quantidade de propeno hidrogenado, relacionada com a vazão de recirculação e vazão de hidrogênio é uma forma de traduzir sua seletividade. Esta superfície de respostas está ilustrada na Figura 4.40. Novamente é importante lembrar que também esta superfície muda em função do estágio da campanha em que o leito catalítico se encontra, sendo que nesta Figura está exemplificada a curva para 125 dias de operação do leito. Além disso, esta superfície é estritamente aplicável para uma determinada vazão de carga fresca, temperatura de alimentação e teor de MAPD nesta carga fresca utilizados como base de cálculo para a construção desta superfície.

O comportamento da seletividade do leito quanto às variações de vazão de recirculação é oposto àquele observado para a sua atividade catalítica. Observa-se o aumento da seletividades do leito, ou seja, menor hidrogenação de propeno, quando se minimiza a sua vazão de recirculação. Isto é compreensível, uma vez que menor recirculação significa menor diluição do MAPD presente na carga fresca, com isto a taxa de reação de hidrogenação de MAPD aumentará devido à maior concentração deste reagente na mistura reacional alimentada ao reator. Com isto, a taxa de hidrogenação de MAPD cresce comparativamente à taxa de hidrogenação de propeno.

Com relação à vazão de hidrogênio, observa-se uma pequena sensibilidade da seletividade catalítica quanto a esta variável, sendo que, na faixa de variação da vazão de hidrogênio explorada, há uma vazão de hidrogênio (em torno de 107 kg/h) na qual a seletividade é mínima, considerando somente esta variável.

Figura 4.39: Teor de MAPD na saída do reator em função da vazão de recirculação e da vazão de hidrogênio, para uma determinada condição de processo da carga fresca.

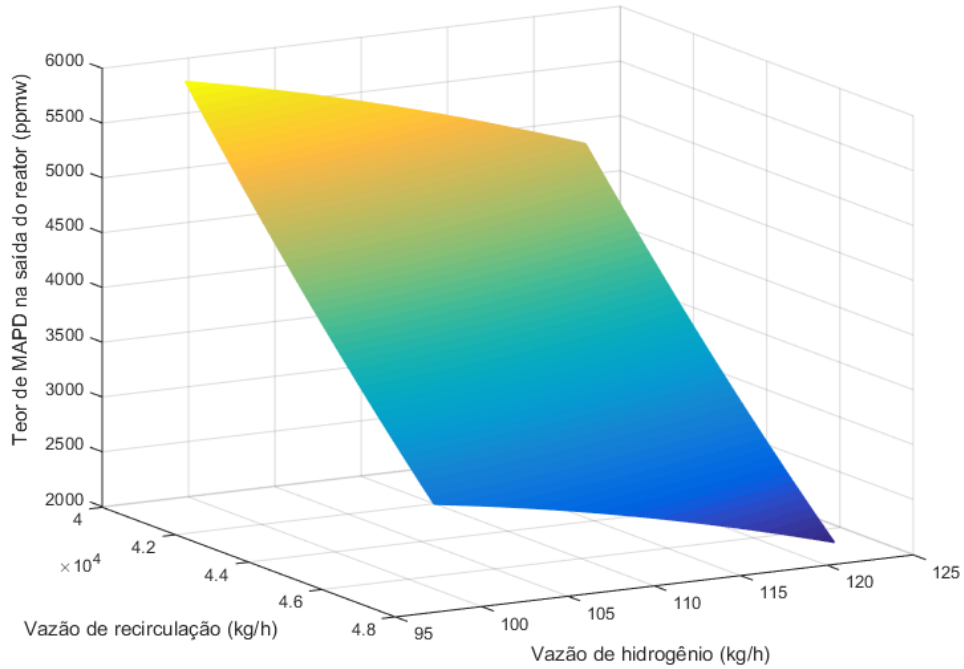
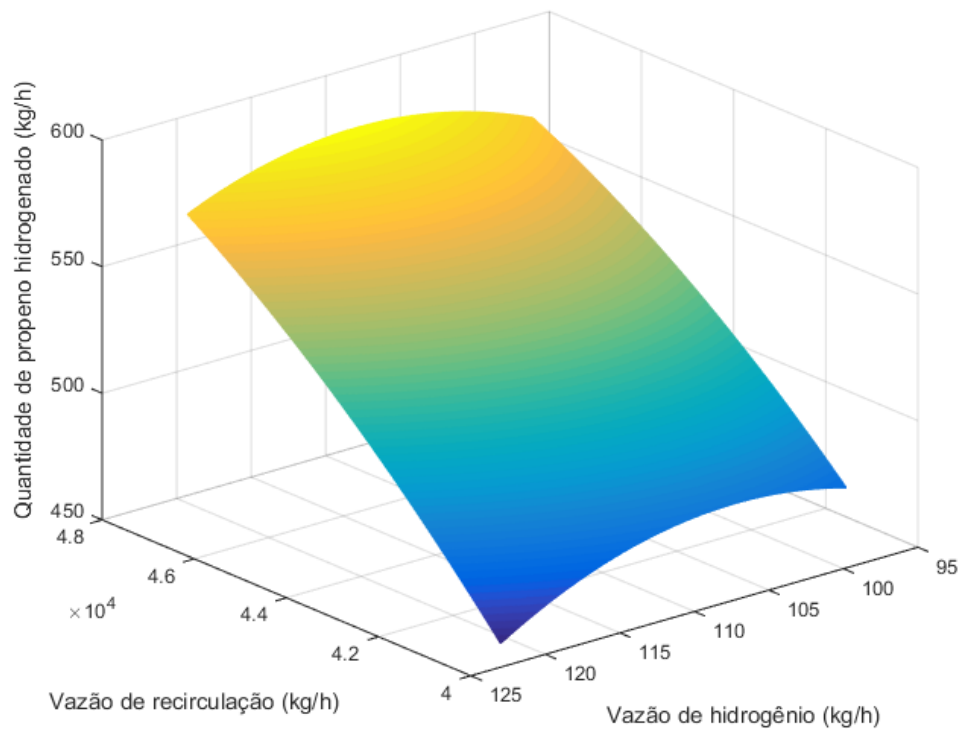


Figura 4.40: Quantidade de propeno hidrogenado no reator em função da vazão de recirculação e vazão de hidrogênio, para uma determinada condição de processo da carga fresca.

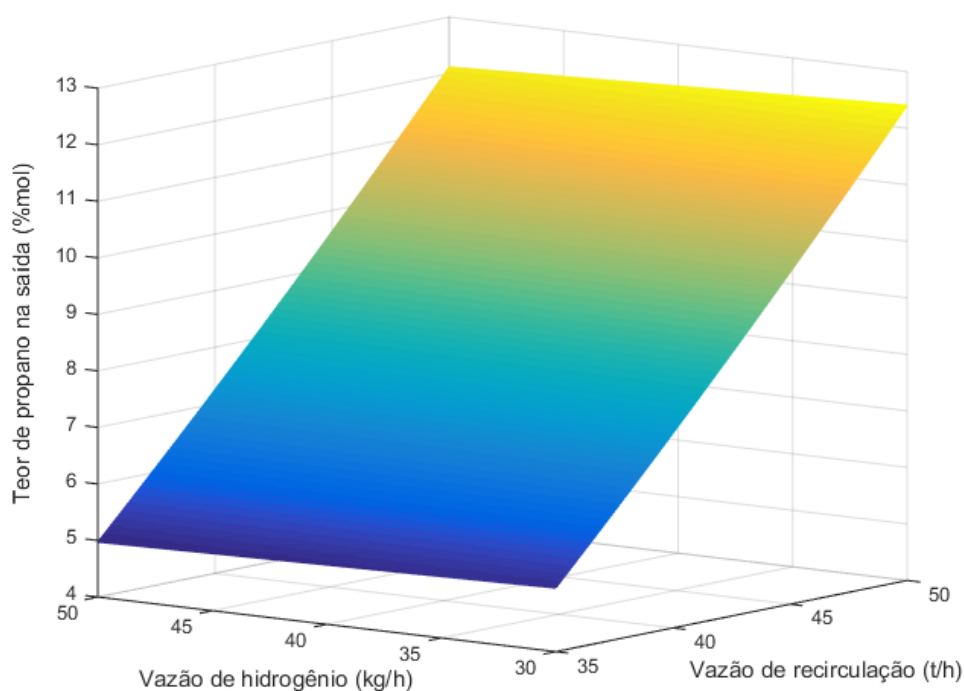


A diferença na quantidade de propeno hidrogenado entre os pontos de mais alta e mais baixa seletividades observada na superfície de resposta representada na Figura 4.40 é de 132 kg/h. Interpolando esta quantidade no gráfico da Figura 4.38, observa-se que isto representa uma variação de margem operacional da unidade industrial de aproximadamente 1,1 milhão de reais por ano.

Estas conclusões encontram amparo na literatura. Samimi et al. (2015) fizeram um extenso estudo, baseado em dados de uma planta industrial, a cerca das respostas de um reator industrial de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida quanto às variações na vazão de carga fresca, vazão de recirculação, vazão de hidrogênio e concentração de MAPD na carga fresca. Este estudo, conduzido segundo um planejamento de experimentos com diversos níveis para cada variável (foram conduzidos 192 experimentos no total), resultou na determinação de modelos não fenomenológicos que traduzem a resposta do reator a estas variáveis, no que se refere ao teor de propano, MAPD e propeno na sua saída (variáveis dependentes).

Utilizando as equações empíricas obtidas por Samimi et al. (2015), foi construída e apresentada na Figura 4.41 a superfície de respostas do reator quanto ao teor de propano na sua saída, de modo a ilustrar o sentido de variação da seletividade do leito em relação à vazão de hidrogênio e vazão de recirculação.

Figura 4.41: Variação do teor de propano na saída de um determinado reator de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida em função da vazão de recirculação e vazão de hidrogênio para o reator - superfície de respostas baseado no trabalho de Samimi et al. (2015).



Fonte: Baseado em Samimi F. et al (2015).

Assim como se constatou nesta Tese, [Samimi et al. \(2015\)](#) identificaram uma pequena influência da vazão de hidrogênio sobre o teor de propano na saída do reator (portanto da seletividade do leito catalítico) e um aumento significativo do teor de propano na saída do reator com o aumento da vazão de recirculação, reduzindo assim sua seletividade.

Logo, para as condições de processo avaliadas, os modelos cinéticos obtidos sugerem que o aumento da vazão de recirculação ajuda a reduzir o teor de MAPD na saída do reator. Por outro lado, nas mesmas condições de processo, a análise mostra que este aumento da vazão de recirculação aumenta a quantidade de propeno hidrogenado.

Uma análise similar, mostra que a sensibilidade da seletividade do leito catalítico e avanço das reações de hidrogenação de MAPD apresentam menor sensibilidade quanto à vazão de hidrogênio para o reator, comparativamente à vazão de recirculação. Para as condições de processo avaliadas, os modelos cinéticos obtidos sugerem que o aumento da vazão de hidrogênio ajuda a reduzir o teor de MAPD na saída do reator. Porém, nas mesmas condições de processo, a análise mostra que este aumento da vazão de hidrogênio tem pouco efeito sobre seletividade do leito catalítico.

Conclusões

São raros na literatura aberta estudos referentes à modelagem fenomenológica do reator de hidrogenação de MAPD em fase líquida (de fato, somente foram identificados três estudos), porém nenhum deles considera conjuntamente os aspectos cinéticos e de fluidodinâmica. Isto é particularmente importante para reatores trickle bed, muito sensíveis aos aspectos de transporte de massa e calor, justificando a utilização de CFD (*Computational Fluid Dynamics*), o que permite uma representação mais realista do reator trickle bed, uma vez que as características fluidodinâmicas variam conforme avançam as reações no interior do leito catalítico, modelado nesta investigação como um meio poroso isotrópico. Além disso, as taxas de transferência de massa entre fases também mudam conforme são alteradas a temperatura e as composições das fases. Portanto, este estudo ajuda a preencher esta lacuna existente na literatura.

Assim, os modelos cinéticos fenomenológicos desenvolvidos com a utilização de dados operacionais de um sistema em escala industrial, baseados no mecanismo de LHHW, para a predição da taxa de hidrogenação de metil acetileno (MA), propadieno (PD) e propeno em um reator trickle bed co-corrente permitiu definir uma superfície de respostas do sistema às mudanças nas variáveis manipuláveis, identificando assim as condições operacionais que maximizam seu desempenho.

Para tanto, foi inicialmente representada uma geometria com dimensões iguais às do reator industrial estudado. O domínio da simulação CFD consistiu no espaço interno do reator, compreendido entre a base do distribuidor de fluxo sobre o leito catalítico e o flange de saída do reator. Este domínio tridimensional foi discretizado, resultando em uma malha não estruturada composta por 152 mil tetraedros. Esta quantidade de tetraedros adveio de um estudo de sensibilidade de malha, constatando-se que um maior número de tetraedros não resultaria em alteração dos valores de saída da simulação CFD em mais de 1%.

Em muitos aspectos, a simulação CFD pode ser interpretada como uma plataforma, isto é, uma base de trabalho para a qual se faz necessário informar os modelos descritivos dos fenômenos cujos efeitos se pretende contabilizar nesta simulação. Por este motivo, foram planejados e conduzidos ensaios experimentais para a determinação de um modelo empírico que descrevesse a absorção de hidrogênio, no equilíbrio, por uma mistura de hidrocarbonetos com três átomos de carbono (propano, propeno, MA e PD). O modelo quadrático resultante apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9987. Este fenômeno é particularmente importante para este sistema, dada a influência do teor de hidrogênio dissolvido na fase líquida sobre as taxas de reação. Em função disso, observa-se

no reator industrial que a temperatura máxima do leito nunca é superior a 323 K, já que nesta temperatura não há mais hidrogênio na fase líquida e portanto não ocorrem mais reações de hidrogenação, responsáveis pela liberação de energia e consequente aumento da temperatura.

Com relação à transferência de massa de hidrocarbonetos entre fases devido à vaporização, foi utilizada uma correlação empírica a partir de dados de simulações baseadas na equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Estudos publicados na literatura mostram que este modelo é eficaz para descrever o comportamento de sistemas constituídos por hidrocarbonetos. Para a estreita faixa de variação de composição, temperatura e pressão praticadas nesta modelagem, o coeficiente de correlação (R^2) obtido para a equação quadrática foi próximo de 1,0.

Outro estudo que se fez necessário para a simulação CFD foi a caracterização do leito catalítico como um meio poroso. Os resultados mostraram que, para a faixa de velocidades superficiais exploradas, a permeabilidade varia com a velocidade superficial, evidenciando que este não é um escoamento darciniano, no qual a permeabilidade independe da velocidade. Baseado nos dados experimentais, este estudo obteve uma relação quadrática entre a permeabilidade e a velocidade superficial do fluido, cujo coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9993. Os valores obtidos em laboratório para a fração de vazios (0,343) e densidade aparente do leito (647,7 kg/m³) apresentaram uma variação em relação aos valores informados pelo fabricante do catalisador inferior a 5%. Visando a sua validação, estes parâmetros que caracterizam o leito foram empregados em simulações CFD do reator em estudo e apresentou desvio máximo inferior a 4,5% na previsão do gradiente de pressão do leito, sendo que o desvio médio foi de 2,4%.

Adicionalmente, foi acoplado aos modelos cinéticos um modelo não fenomenológico de desativação catalítica, que não pretendeu explicar o mecanismo de desativação, mas descrever seu comportamento ao longo do leito no decorrer da campanha. Foram utilizados dados operacionais do sistema industrial para regressão dos parâmetros dos modelos cinéticos e de desativação, determinados com o emprego do algoritmo de Marquadt-Levenberg.

Os modelos cinéticos assim obtidos tiveram suas eficácias validadas através da predição de resultados de ensaios experimentais (respostas do reator industrial) não utilizados na etapa de regressão dos parâmetros destes modelos.

Em uma abordagem similar à de Madon-Boudart, ratificou-se ser a cinética de reação a etapa limitante das taxas globais de reação em detrimento das limitações de transporte de massa. Isto foi feito através da análise das taxas globais de hidrogenação de MA e PD à medida em que o leito perde atividade catalítica ao longo da campanha. Observou-se que os teores de MA e PD na saída do reator aumentam ao longo do tempo, reflexo do

processo natural de desativação do leito catalítico. Uma vez que somente a etapa de reação entre os reagentes adsorvidos nos sítios catalíticos depende da atividade do catalisador, podemos inferir que estas taxas globais de reação são controladas por esta etapa e que as limitações de transporte de massa não se sobrepõem à cinética da reação. Desta forma, foi possível concluir que os dados experimentais se mostram adequados para o seu uso na regressão dos parâmetros do modelo cinético.

Além desta análise qualitativa, que aponta para a boa representatividade dos modelos cinéticos, a dispersão dos dados mostrou que o coeficiente de determinação (R^2) para a predição das concentrações de MA, PD e propano na saída do reator é de aproximadamente 0,81, evidenciando que os modelos explicam cerca de 80% da variação dos dados observados. Assumindo um intervalo de confiança de 95%, o resíduo da predição do MA varia de -168,2 a 167,6 ppmW, o resíduo da predição do PD varia de -77,0 a 172,3 ppmW e o resíduo da predição do propano varia de -382 a 1000 ppmW. Este intervalo deve ser interpretado como sendo a faixa de valores na qual está inserido o valor real do resíduo em cerca de 95% das análises, considerando um número suficientemente grande de análises.

O perfil de temperatura axial foi analisado para se verificar a adequação do modelo empírico utilizado para descrever o perfil axial de atividade catalítica do leito ao longo da campanha. Os resultados permitiram concluir que o modelo empírico de atividade catalítica obtido foi eficaz, uma vez que o perfil de temperatura do leito ao longo da campanha pôde ser reproduzido com desvio médio de 1°C e não superior a 3°C em qualquer ponto deste leito.

Com relação aos aspectos de fluidodinâmica, as simulações CFD realizadas em diversas condições dentro da janela operacional deste sistema evidenciou que a variação da velocidade axial das fases para uma dada seção radial é desprezível, exceto pela região muito próxima da parede do reator, onde esta velocidade se aproxima de zero. Isto se explica pela alta razão entre o diâmetro do reator e o diâmetro da partícula do catalisador (superior a 400) e pelo eficiente distribuidor de alimentação (distribuidor tipo chaminé com 118 vertedouros sobre uma área de 1,327 m²).

Para as condições de processo avaliadas, os modelos cinéticos obtidos sugerem que o aumento da vazão de recirculação ajuda a reduzir o teor de MAPD na saída do reator. Por outro lado, nas mesmas condições de processo, a análise mostra que este aumento da vazão de recirculação reduz a seletividade do leito, uma vez que aumenta a quantidade de propeno hidrogenado.

Uma análise similar mostra que, nas mesmas condições de processo, o aumento da vazão de hidrogênio tem pouco efeito sobre a seletividade do leito ou sobre a conversão do MAPD.

Finalmente, esta investigação desenvolveu e aplicou uma metodologia baseada em CFD para a simulação de um reator industrial trickle bed para hidrogenação seletiva de MAPD. Isto permitiu uma visão da evolução das variáveis de processo no interior do leito catalítico e previsão da resposta do reator às mudanças nas variáveis manipuláveis deste sistema. Os ajustes operacionais decorrentes deste estudo, no reator avaliado, têm potencial de captura financeira superior a 1 milhão de Reais por ano. Além disso, o modelo desenvolvido colabora no entendimento dos fenômenos que ocorrem no interior do reator trickle bed utilizado para hidrogenação de MAPD e deverá ser útil no projeto de novos reatores trickle bed para hidrogenação seletiva de MAPD e avaliação de modificações de processo.

Considerações Finais

A metodologia aqui desenvolvida e os modelos cinéticos obtidos, apesar de terem sido os resultados da investigação de um sistema em particular, são generalizados o suficiente para serem aplicados em outros sistemas de hidrogenação de MAPD em fase líquida, tanto para o projeto do sistema, quanto para otimizar reatores existentes.

6.1 Sugestões de Trabalhos Futuros

- A modelagem do reator de hidrogenação seletiva de MAPD baseada em CFD desenvolvida nesta investigação teve como objetivo prático a identificação das condições operacionais ótimas de um reator industrial existente, sem qualquer modificação no projeto do reator ou de seus acessórios. Uma sugestão de tema é investigar a influência de alterações no projeto do reator, tais como:
 - No projeto existente, o reator é adiabático, portanto todo o calor gerado pelas reações exotérmicas resulta em aumento da temperatura da mistura reacional. Uma opção de estudo é avaliar o efeito do uso de uma camisa de resfriamento que retiraria parte deste calor através das paredes, aumentando a concentração de hidrogênio absorvido pela fase líquida, o que é positivo. Por outro lado, a redução da temperatura diminui a frequência com que as moléculas reagentes atinjam a energia de ativação necessária para a reação. Para este estudo proposto, é imprescindível a utilização da metodologia baseada em CFD desenvolvida nesta investigação;
 - Devido às características do projeto do sistema estudado nesta investigação, não é possível aumentar a sua pressão além dos 2100 kPa e a temperatura da alimentação oscila em torno da temperatura ambiente. Sugere-se utilizar a modelagem aqui desenvolvida para avaliar alternativas de projeto que permitam alterar a pressão e a temperatura de alimentação do reator, inclusive verificando o impacto destas modificações de processo sobre o regime de escoamento;
 - O reator trickle bed do sistema estudado nesta investigação é co-corrente, isto é, o sentido de escoamento das fases líquida e gasosa é o mesmo. Uma alternativa de projeto seria usar um reator trickle bed contracorrente, no qual as fases fluem em sentido contrário. Uma questão a ser estudada, utilizando a base conceitual da metodologia aqui desenvolvida, seria avaliar quais as vantagens e desvantagens de um reator contracorrente para a hidrogenação seletiva de MAPD, em relação ao reator co-corrente.

- O estudo aqui desenvolvido transcorreu em regime pseudo estacionário, ou seja, o perfil de atividade catalítica do reator varia com o tempo, mas as simulações foram conduzidas em regime estacionário, embora tenha sido utilizada no software Fluent a abordagem pseudo transitória, que na verdade é uma forma de relaxamento implícita do sistema de equações para casos estacionários. Uma proposta de estudo seria adaptar os modelos desenvolvidos nesta investigação para um otimizador em tempo real (ou RTO, do inglês *Real Time Optimization*), visando ao controle dinâmico do reator de hidrogenação seletiva de MAPD.
- De modo a avaliar a sensibilidade do tempo de processamento em relação ao hardware utilizado, sugere-se o HPC (*High Performance Computer*, supercomputador mais rápido, em operação, da América Latina, instalado na Faculdade de Tecnologia SENAI CIMATEC), para realizar as simulações CFD do reator trickle bed estudado, empregando as configurações indicadas neste trabalho.
- Utilizando o modelo cinético desenvolvido neste trabalho e com a aplicação de técnicas de CFD, sugere-se avaliar diversos projetos de distribuidores de alimentação e sua influência sobre o desempenho dos reatores trickle bed quanto a atividade e seletividade para a reação de hidrogenação seletiva de MAPD. Deve-se escolher uma geometria do reator e condições operacionais que ajudem a evidenciar estes efeitos dos distribuidores.

Referências Bibliográficas

- AHMADIGOLTAPEH, S.; MEHRANBOD, N.; HALIMEJANI, H. Z. Propylene hydrogenation through structured and conventional catalyst beds: Experiment and modeling. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Elsevier B.V, v. 27, p. 822–830, 2015. [2.1](#)
- AKAH, A.; AL-GHRAMI, M. Maximizing propylene production via FCC technology. *Applied Petrochemical Research*, Springer Berlin Heidelberg, v. 5, n. 4, p. 377–392, 2015. [1](#), [1](#)
- AL-DAHMAN, M. H.; LARACHI, F.; DUDUKOVIC, M. P.; LAURENT, A. High-Pressure Trickle-Bed Reactors: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 8, p. 3292–3314, 1997. [2.6](#)
- AL-DAHMAN; MUTHANNA; DUDUKOVIC, M. P. Catalyst Wetting Efficiency in Trickle-Bed Reactors at High Pressure. *Chemical Engineering Science*, v. 50, n. 15, p. 2377–2389, 1995. [2.6](#)
- ANCHEYTA, J. *Modelling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. 525 p. [2.1](#), [2.9](#)
- ANTUNES, A. M. de S.. *Setores da Indústria Química Orgânica*. Rio de Janeiro-RJ: Editora E-papers, 2007. [1](#), [2.2](#)
- ANSYS. *Ansys Theory Guide*. 2014. [2.8](#), [2.9](#), [2.2](#), [3.9.2](#), [3.9.3](#), [3.9.4](#), [4.3](#)
- ARGYLE, M.; BARTHOLOMEW, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*, v. 5, n. 1, p. 145–269, 2015. [2.5](#), [3.8](#)
- ASENDRYCH, D.; NIEGODAJEW, P.; DROBNIAK, S.; TATARCZUK, A. TWO-PHASE GAS-LIQUID REACTING FLOW IN POROUS MEDIA. In: *5th International Conference on Experiments/Process/System Modeling/Optimization*. Athens: 2013. p. 3–6. [2](#)
- ATMAKIDIS, T.; KENIG, E. Y. Numerical analysis of mass transfer in packed-bed reactors with irregular particle arrangements. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 81, p. 77–83, 2012. [2.9](#)
- ATTA, A.; ROY, S.; NIGAM, K. Prediction of pressure drop and liquid holdup in trickle bed reactor using relative permeability concept in CFD. *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 21, p. 5870–5879, nov 2007. [3.2](#)
- ATTA, A.; ROY, S.; NIGAM, K. A two-phase Eulerian approach using relative permeability concept for modeling of hydrodynamics in trickle-bed reactors at elevated pressure. *Chemical Engineering Research and Design*, Institution of Chemical Engineers, v. 88, n. 3, p. 369–378, 2010. [2.9](#)
- ATTA, A.; ROY, S.; NIGAM, K. D. P. CFD of Multiphase Flow in High pressure Trickle Bed Reactors : Porous Media Concept. In: *European Congress of Chemical Engineering*. 2007. p. 16–20. [2.9](#)

ATTOU, A.; BOYER, C.; FERSCHNEIDER, G. Modelling of the hydrodynamics of the cocurrent gas liquid trickle flow through a trickle bed reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 54, n. 6, p. 785–802, 1999. [2.2](#), [2.6](#)

AXENS. *New Catalyst / Adsorbent - #37 - Equiflow equipment(s) for trickle bed reactor(s)*. 2016. [2.6](#)

BAI, H.; THEUERKAUF, J.; GILLIS, P. a.; WITT, P. M. A Coupled DEM and CFD Simulation of Flow Field and Pressure Drop in Fixed Bed Reactor with Randomly Packed Catalyst Particles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, n. 8, p. 4060–4074, 2009. [2.9](#), [3.9.4](#)

BAKER, M. J. *CFD simulation of flow through packed beds using the finite volume technique*. Doctoral Thesis— University of Exeter, 2011. [2.8](#), [2.9](#), [3.9.3](#)

BARBOSA, I. V. M.; PINTO, J. C. C.; NOGUEIRA, E. S. Multiphase Computational Fluid Dynamics Simulation as a Tool for Planning Emergencies with Chemical Agents. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 3, p. 795–814, 2014. [2.7](#)

BAUMGARTNER, A. J. et al. Feedstock Contaminants in Ethylene Plants - an Update. In: *AIChE Spring Meeting*. New Orleans - LA: 2004. [2.5](#)

BAZMI, M.; HASHEMABADI, S.; BAYAT, M. CFD simulation and experimental study of liquid flow mal-distribution through the randomly trickle bed reactors. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Elsevier Ltd, v. 39, n. 5, p. 736–743, 2012. [2.9](#)

BEAR, J. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. New York: American Elsevier Publishing Company, 1972. [2.8](#), [2.8](#)

BERK, R. A. *Statistical Learning from a Regression Perspective*. New York: Springer, 2008. 1–22 p. [3.12](#)

BLAZEK, J. *Computational Fluid Dynamics: Principles and Applications*. 1st ed. 2001. [2.7](#), [2.9](#), [2.9](#), [3.9.3](#)

BRANDAO, L.; FRITSCH, D.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. M. Kinetics of propene hydrogenation over palladium nanoclusters. *Chemical Engineering Journal*, v. 103, p. 89–97, 2004. [2.4](#), [2.4](#)

BRENNEN, C. E. *Fundamentals of Multiphase Flows*. Cambridge: 2005. [2.8](#)

BRIDIER, B. *Selective Hydrogenation of Alkynes Catalyst Design Aided by Molecular Understanding*. Doctoral Thesis— ETH ZURICH, 2012. [2.5](#)

BRUNNER, K. M. et al. Effects of particle size and shape on the performance of a trickle fixed-bed recycle reactor for fischer-tropsch synthesis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 11, p. 2902–2909, 2015. [2.6](#), [2.6](#)

BUEHLER, J.; GENTY, N. A Successful Approach to Improve Energy Utilization in Ethylene Units. In: *AIChE Spring Meeting*. Houston, TX: 2007. [2](#)

CALIS, H. P. A.; NIJENHUIS, J.; PAIKERT, B. C.; DAUTZENBERG, F. M.; BLEEK, C. M. V. D. CFD modelling and experimental validation of pressure drop and flow profile in a novel structured catalytic reactor packing. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 1713–1720, 2001. [2.9](#)

- CARBONELL, R. G. Multiphase Flow Models in Packed Beds. *Oil & Gas Science and Technology*, v. 55, n. 4, p. 417–425, 2000. [2.9](#)
- CARDENAS, S. M.. *Avaliação fluidodinâmica do HDT em regime contracorrente com o uso da fluidodinâmica computacional - CFD*. Master of Science Dissertation—UNICAMP, 2012. [2.3.1](#), [2.6](#), [2.8](#), [2.8](#), [2.9](#)
- CASTELO BRANCO, D. A.; GOMES, G. L.; SZKLO, A. S. Challenges and Technological Opportunities for the Oil Refining Industry: A Brazilian Refinery Case. *Energy Policy*, Elsevier, v. 38, n. 6, p. 3098–3105, 2010. [1](#), [2](#)
- CASTRO, R.; LIMA, F. *Avaliação de modelos de turbulência na previsão do desempenho de ejetores*. Porto, 2013. [2.9](#)
- DANNENHAUER, C. E. *Desenvolvimento de um aplicativo computacional para microbiologia preditiva*. 147 p. Master of Science Dissertation—UFSC, 2010. [3.11](#), [3.11](#)
- DING, H.; XIANG, W.; LIU, C. A multiscale methodology for CFD simulation of catalytic distillation bale packings. *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 18, n. 1, p. 24–32, 2016. [2.3](#), [2.9](#), [3.9.4](#)
- DIXON, A. G.; NIJEMEISLAND, M. CFD as a Design Tool for Fixed-Bed Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, n. 23, p. 5246–5254, 2001. [2.3.1](#), [2.9](#), [3.9.4](#)
- DUDUKOVIC, M. P. Relevance of Multiphase Reaction Engineering to Modern Technological Challenges. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 46, n. 25, p. 8674–8686, 2007. [2.4](#)
- DUSCHA, H.; HESLER, M.; SPARRELL, C. *Computational Fluid Dynamics Analysis of Two Phase Flow in a Packed Bed Reactor*. 77 p. Master of Science Dissertation—Worcester Polytechnic Institute, 2012. [2.9](#)
- FAJARDO, J. C.; GODINEZ, C.; CABANES, A. L.; VILLORA, G. Kinetic analysis of rate data for propylene hydrogenation. *Chemical Engineering and Processing*, v. 35, p. 203–211, 1996. [2.4](#), [2.5](#)
- FALQI, F. *The Miracle of Petrochemicals Olefins Industry*. 1st ed. Florida USA: Universal-Publishers, 2009. [1](#), [2](#), [2](#), [2](#), [2.1](#), [2.3](#), [2.3](#), [3.2](#)
- FELL, B. J. *Structured Mesh Optimisation and CFD Simulation of the Fully Appended DARPA Suboff Model*. Master of Science Dissertation—Australian Maritime College, 2009. [2.9](#), [2.9](#), [3.9.3](#)
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1990. [1](#), [2.1](#), [2.3.1](#), [2.3.1](#), [2.3.1](#), [2.4](#), [2.5](#), [2.6](#), [3.9.4](#), [3.11](#), [4.2.3](#), [4.4](#)
- GREEN, M. M.; WITTCOFF, H. A. *Organic Chemistry Principles and Industrial Practice*. 1st ed.: Wiley, 2003. [1](#), [2](#), [2.1](#)
- GUNJAL, P. R.; KASHID, M. N.; RANADE, V. V.; CHAUDHARI, R. V. Hydrodynamics of Trickle-Bed Reactors: Experiments and CFD Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 16, p. 6278–6294, 2005. [2.9](#)
- GUNJAL, P. R.; RANADE, V. V. Modeling of laboratory and commercial scale hydro-processing reactors using CFD. *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 18-20, p. 5512–5526, 2007. [2.4](#)

- HAKES, J.. Introduction: A Decidedly Valuable and Dangerous Fuel. *Journal of American History*, v. 99, n. 1, p. 19–23, 2012. [1](#)
- HAROUN, Y. Experimental Evaluation of Distributor Technologies for Trickle Bed Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 52, p. 11189–11197, 2013. [2.6](#)
- HIRSCH, C. *Numerical computation of internal and external flows. Volume 2*. 2nd ed. Elsevier, 2007. 715 p. [2.9](#), [2.9](#), [3.9.3](#)
- HODGES, A. *Alan Turing: The Enigma*. 5th ed. Princeton: Princeton University Press, 2014. [2.7](#)
- [HTTP://WWW.TOP500.ORG/](http://WWW.TOP500.ORG/). *Official Web site of the TOP500 project providing reliable and detailed information on the world most powerful supercomputers*. 2015. [2.7](#)
- HUNGER, R. *Modelagem e Simulação de um Reator Trickle-Bed para Hidrogenação de Propeno*. Master of Science Dissertation— UFRGS, 2002. [2.7](#)
- JAMES, G.; WITTEN, D.; HASTIE, T.; TIBSHIRANI, R. *An introduction to Statistical Learning*. New York: Springer, 2013. [4.10](#)
- JANECKI, D.; BURGHARDT, A.; BARTELMUS, G. Parametric sensitivity of a CFD model concerning the hydrodynamics of trickle bed reactor (TBR). *Chemical and Process Engineering*, v. 37, n. 1, p. 97–107, 2016. [2.6](#)
- JASAK, H. *Error Analysis and Estimation for the Finite Volume Method with Applications to Fluid Flows*. Doctoral Thesis— University of London, 1996. [2.9](#), [2.9](#)
- JIAMRITTIWONG, P.; PANA-SUPPAMASSADU, K.; NARATARUKSA, P.; TUNGKAMANI, S. Hydrodynamics and Thermal Characteristics of Reactor Modified by LPD Static Mixers. In: *4th International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering*. Singapore: 2012. v. 43, p. 62–66. [2.3.1](#), [2.7](#)
- JOHNSON, F. T.; TINOCO, E. N.; YU, N. J. Thirty Years of Development and Application of CFD at Boeing Commercial Airplanes, Seattle. *Computers & Fluids*, v. 34, n. 10, p. 1115–1151, 2005. [2.7](#)
- KALID, R. d. A. *Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Conversores de Acetileno*. Doctoral Thesis— USP, 1999. [2.1](#)
- KAMYABI, F. *Multiphase Flow In Porous Media*. Master of Science Dissertation— Norwegian University of Science and Technology, 2014. [2.9](#), [3.9.4](#)
- KAUR, N.; SINGH, R.; WANCHOO, R. K. Flow of Newtonian and Non-Newtonian Fluids Through Packed Beds: An Experimental Study. *Transport in Porous Media*, v. 90, n. 2, p. 655–671, 2011. [2.8](#)
- KHOLD, D. O.; PARHOUDEH, M.; RAHIMPOUR, M. R.; RAEISSI, S. A new configuration in the tail end acetylene hydrogenation reactor to enhance catalyst lifetime and performance. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Elsevier B.V., v. 0, p. 1–14, 2016. [2.1](#), [2.5](#)
- KLAEWKLA, R.; AREND, M.; HOELDERICH, W. F. A Review of Mass Transfer Controlling the Reaction Rate in Heterogeneous Catalytic Systems. In: NAKAJIMA, D. H. (Ed.). *Mass Transfer: Advanced Aspects*. 2011. cap. 29, p. 667–684. [2.5](#), [4.4](#)

- KREBS, P. R. *Turing Machines, Computers and Artificial Intelligence*. Master of Science Dissertation— University of New South Wales, 2002. 2.7
- KRISHNAN, M. S.; SEN, K.; RAMAMURTHI, K. B. *Petrochemicals : Overview*. 2015. Disponível em: <http://nptel.ac.in/courses/103103029/13>. 1, 2.1
- KUZELJEVIC, Z. V.; DUDUKOVIC, M. P. Computational Modeling of Trickle Bed Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 4, p. 1663–1671, 2012. 2.9
- LAPPALAINEN, K. *Modelling Gas-Liquid Flow in Trickle-Bed Reactors*. Doctoral Thesis— Helsinki University of Technology, 2009. 2.6, 2.9
- LAPPALAINEN, K.; ALOPÆUS, V.; MANNINEN, M.; AITTAMAA, J. Improved Hydrodynamic Model for Wetting Efficiency, Pressure Drop, and Liquid Holdup in Trickle-Bed Reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, n. 21, p. 8436–8444, 2008. 2.6
- LAURITZEN, B. *The Mother of All Computers of The World: The First (and Largest) Analog Computer during the First Computer Revolution*. 2008. Disponível em: http://www.earth360.com/spacehenge{_}stonehenge.h. 2.7
- LAUZON, M.. *Petrochemical History*. 2013. Disponível em: <http://www.thecanadianencyclopedia.ca/en/article/petrochemical-industry/>. 1, 2
- LIU, Y.; GAO, X.; LI, D.; MANNAN, S. A Novel Resilient Process Design of Propylene Hydrogenation Purification by Catalytic Distillation. In: *AICHE Journal*. Houston: 2012. v. 2. 2.3, 2.3
- LLAMAS, J.-D. et al. Wire mesh tomography applied to trickle beds: A new way to study liquid maldistribution. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 47, n. 9-10, p. 1765–1770, 2008. 2.9
- LOMBARD, J.-e. *Introduction to Structured Grid Generation for Aeronautics*. Lausanne, 2011. 2.9, 2.9
- LOPES, R. J.; QUINTA-FERREIRA, R. M. CFD modelling of multiphase flow distribution in trickle beds. *Chemical Engineering Journal*, v. 147, n. 2-3, p. 342–355, 2009. 2.9, 3.2
- LOPES, R. J.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Turbulence modelling of multiphase flow in high-pressure trickle-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 64, n. 8, p. 1806–1819, 2009. 2.7, 2.9, 3.9.4
- LOPES, R. J. G.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Three-dimensional numerical simulation of pressure drop and liquid holdup for high-pressure trickle-bed reactor. v. 145, p. 112–120, 2008. 2.9
- LOPES, R. J. G.; QUINTA-FERREIRA, R. M. Assessment of CFD - VOF Method for Trickle-Bed Reactor Modeling in the Catalytic Wet Oxidation of Phenolic Wastewaters. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 49, p. 2638–2648, 2010. 2.9, 3.9.4
- MALISKA, C. R. *Transferencia de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. 2nd ed. Rio de Janeiro-RJ: LTC, 2010. 2.7, 2.9
- MARTÍNEZ, M. et al. Numerical simulation of the liquid distribution in a trickle-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 76, p. 49–57, 2012. 2.9

MAUHAR, S. M.; BARJAKTAROVIC, B. G.; SOVILJ, M. N. Optimization of Propylene Propane Distillation Process. *Chemical Papers*, v. 58, n. May, p. 386, 2004. 2.9.1

MAVRIPLIS, C. Interdisciplinary CFD. *International Journal of Computational Fluid Dynamics*, v. 26, n. 6-8, p. 333–335, 2012. 2.7

MOGALICHERLA, A. K.; SHARMA, G.; KUNZRU, D. Estimation of Wetting Efficiency in Trickle-Bed Reactors for Nonlinear Kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 3, p. 1443–1450, 2009. 2.6

MOHUNDRO, E. L. Overview on C2 and C3 Selective Hydrogenation in Ethylene Plants. In: *AIChE Spring Meeting*. New Orleans: 2003. 1, 2.1, 2.2, 2.2, 2.3, 2.3, 2.5

MONTOYA, G.; LUCAS, D.; BAGLIETTO, E.; LIAO, Y. A review on mechanisms and models for the churn-turbulent flow regime. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 141, p. 86–103, 2016. 2.9

MOTA, A.; BRAGA, P.; CHAVES, R. New AspenTech DMC Controller design For the C3 Hydrogenation Reactors in an Ethylene Plant. In: *AIChE Spring Meeting*. Atlanta. GA: 2005. 2.1, 4.11

NARATARUKSA, P.; PANA-SUPPAMASSADU, K.; TUNGKAMANI, S. Simulation of the Flow in a Packed-Bed with and without a Static Mixer by Using CFD Technique. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 3, p. 763–768, 2009. 2.7

NETO, Á. B. *Simulação de fluxo e fluidos em meios porosos desordenados. Uma análise de efeito de escala na estimativa da permeabilidade e do coeficiente de arraste*. Doctoral Thesis— UFRN, 2012. 2.8

OLIVEIRA, A. G.; SILVA, G. P. da; GERALDELLI, W.; ROPELATO, K. O crescimento do uso de fluidodinâmica computacional (CFD) nas tecnologias de destilação, FCC e coqueamento reatardado na engenharia básica de abastecimento da Petrobrás. *Petro & Química*, p. Vol 343/pp 222–26, 2012. 2.6, 2.7

OLIVEIRA, G. S. *O Impacto Mundial na Indústria de Refino pela Descoberta do Gás de Xisto nos EUA*. 2014. Disponível em: <http://www.revistabsp.com.br/edicao-marco-2014/2014/03/17/o-impacto-mundial-na-industria-de-refino-pela-descoberta-do-gas-de-xisto-nos-eua/>. 2

ÖZKAN, F.; WENKA, A.; HANSJOSTEN, E.; PFEIFER, P.; KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B. Numerical investigation of interfacial mass transfer in two phase flows using the VOF method. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, v. 10, n. 1, p. 100–110, 2016. 2.9, 3.9.4, 3.9.4

PATANKAR, S. V. *Numerical heat transfer and fluid flow*. 1st ed. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1980. v. 6. 2.7

PEREGO, C.; PERATELLO, S. Experimental methods in catalytic kinetics. *Catalysis Today*, v. 52, n. 2-3, p. 133–145, 1999. 1, 2.3.1, 3.3.2

PERRONE, O. V.; FILHO, A. P. d. S. *Processos Petroquímicos*. 1st ed. Rio de Janeiro: IBP, 2013. 1, 2, 2.3, 2.3

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. *Chemical Engineer Handbook*. 7th ed. McGraw-Hill, 1997. 2.1, 2.1, 3.9.4

PETRO&QUIMICA. *Esforço para competir*. 2014. Disponível em: http://www.petroequimica.com.br/edicoes/ed{_}354/mc{_}35. 2

PINEIRO, G.; PERELMAN, S.; GUERSCHMAN, J. P.; PARUELO, J. M. How to evaluate models: Observed vs. predicted or predicted vs. observed? *Ecological Modelling*, v. 216, n. 3-4, p. 316–322, 2008. 3.12

PLOTKIN, J. *Understanding the Global Petrochemical Industry: Propylene*. 2015. Disponível em: http://www.chemweek.com/lab/Understanding-the-Global-Petrochemical-Industry-Propylene{_}70586.h. 1, 1

QIAN, X.; JIA, S.; LUO, Y.; YUAN, X.; YU, K.-T. Control of reactive dividing wall column for selective hydrogenation and separation of C3 stream. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Elsevier B.V., 2016. 2.3

QUADRO, E.; QUEIROZ, L. B.; LEFOL, L.; GUARIEIRO, N. Avaliação do Parâmetros Críticos para a Caracterização de um Leito tipo Trickle Bed. In: *V Workshop de Pesquisa Tecnologia e Inovação*. Salvador-BA, Brasil: 2015. 3.3.2

QUADRO, E. B.; GUARIEIRO, L. L. N. Fatores Impactantes e Limitações da Metodologia Utilizada para Avaliação da Eficiência Energética mais Usada pelas Plantas de Produção de Eteno. In: *IV Workshop de Pesquisa Tecnologia e Inovação*. Salvador-BA, Brasil: 2014. 1, 2, 2.6

QUADRO, E. B.; GUARIEIRO, L. L. N. Aplicação de CFD na otimização de processos petroquímicos de hidrogenação seletiva de MAPD. In: *Pesquisas aplicadas em modelagem matemática*. 1st ed. Ijuí: UNIJUI, 2015. v. 4. 1

RAEINI, A. Q.; BLUNT, M. J.; BIJELJIC, B. Modelling two-phase flow in porous media at the pore scale using the volume-of-fluid method. *Journal of Computational Physics*, Elsevier Inc., v. 231, n. 17, p. 5653–5668, 2012. 2.9

RAMDHAREE, S.; MUZENDA, E.; BELAID, M. A review of the equations of state and their applicability in phase equilibrium modeling. In: *Internation Conference on Chemical and Environmental Engineering (ICCEE 2013)*. 2013. p. 84–87. 2.9.1, 3.9.4, 4.2.1

RANADE, V. V. *Computational flow modeling for chemical reactor engineering*. 1st ed. San Diego: Academic Press, 2002. 2.6, 2.9, 3.9

RANADE, V. V. Engineering reactors for catalytic reactions. *J. Chem. Sci.*, v. 126, n. 2, p. 341–351, 2014. 2.5

RANADE, VIVEK V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, P. R. *Trickle Bed Reactors*.: Elsevier, 2011. 1, 2.1, 2.3.1, 2.4, 2.6, 3.2, 3.4, 4.4, 4.8

REN, T.; PATEL, M.; BLOK, K. Energy efficiency and innovative emerging technologies for olefins production. In: *Energy efficiency in the cement, metal and petrochemical industry*. 2012. p. 1–32. 2

SALIMI, M.; HASHEMABADI, S. H.; NOROOZI, S.; HEIDARI, A.; BAZMI, M. Numerical and Experimental Study of Catalyst Loading and Body Effects on a Gas-Liquid Trickle-Flow Bed. *Chemical Engineering & Technology*, v. 36, n. 1, p. 43–52, 2013. 2.9

SALMI, T.; MURZIN, D. Y.; WÄRNÄ, J.; MÄKI-ARVELA, P.; MARTIN, G. Integrated Modelling of Reaction and Catalyst Deactivation Kinetics Hydrogenation of Sitosterol to Sitostanol Over a Palladium Catalyst. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 104, p. 156–165, 2013. [2.5](#)

SAMIMI, F.; MODARRESI, Z. K.; DEHGHANI, O.; RAHIMPOUR, M.; BOLHASANI, A. Application of response surface methodology for optimization of an industrial methylacetylene and propadiene hydrogenation reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 46, p. 51–64, 2015. [\(document\)](#), [1](#), [2.2](#), [2.3](#), [2.4](#), [3.9.4](#), [4.8](#), [4.11](#), [4.41](#), [4.11](#)

SARAIVA, A. J. *Engenharia de Processo nas Plantas Industriais*. 1st ed. Solisluna, 2010. [2](#)

SCHWIDDER, S.; SCHNITZLEIN, K. A new model for the design and analysis of trickle bed reactors. *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., v. 207-208, p. 758–765, 2012. [2.3.1](#), [2.6](#)

SEIDL, P. R.; BORSCHIVER, S.; SANTOS, P. C. dos; LEITE, L. F. *Integração Refino-Petroquímica: Tendências e Impactos*. 1st ed. Rio de Janeiro: Publit, 2012. [1](#), [2](#)

SIROLA, J. J.. Modeling and simulation of the polymeric nanocapsule formation process. *AIChE Journal*, v. 60, n. 3, p. 810–819, 2014. [2](#)

SINGH, U. K.; VANNICE, M. A. Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts A review. *Applied Catalysis A: General*, v. 213, n. 1, p. 1–24, 2001. [2.3.1](#), [2.3.1](#), [3.6](#), [4.4](#)

SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, 1972. [2.9.1](#)

SOLOMENKO, Z. et al. Liquid spreading in trickle-bed reactors: Experiments and numerical simulations using Eulerian Eulerian two fluid approach. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 126, p. 698–710, 2015. [2.3.1](#)

SOUZA, A. D.; OLIVEIRA, L. R. D.; DIAS, I.; MAGALH, M. Uma Revisão sobre a Turbulência e sua Modelagem. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 29, p. 21–41, 2011. [2.9](#)

STANCATO, B.; SULLIVAN, B. The Impact of Fouling and Corrosion on Ethylene Plant Efficiency. In: *AIChE Spring Meeting*. Tampa - Florida: 2009. p. 758–777. [2](#)

TEIXEIRA, F.; GUERRA, O.; CAVALCANTI, L. R. Decisões de Investimento e Movimentos de Reestruturação: Um Modelo de Análise da Indústria Petroquímica. *Revista de Economia Contemporânea*, v. 13, n. 3, p. 511–537, 2009. [2](#)

TOIT, E. L.; JOUBERT, R.; SAAYMAN, F.; NICOL, W. Axial Variation of Wetting Efficiency and Liquid Solid Mass Transfer in Long Trickle Bed Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 53, p. 494–497, 2014. [2.6](#)

TORRES, R.; De Hemptinne, J.-C.; MACHIN, I. Improving the Modeling of Hydrogen Solubility in Heavy Oil Cuts Using an Augmented Grayson Streed (AGS) Approach. *Oil & Gas Science and Technology IFP Energies nouvelles*, v. 68, n. 2, p. 217–233, 2013. [2.9.1](#), [3.7](#)

TRUE, W. R. Global Ethylene Capacity Continues Advance in 2011. *Oil & Gas Journal*, v. 110, p. 78–84, 2012. [2](#)

- UYGUR, H.; ATALAY, S.; SAVASCI, T. O. Kinetics of Liquid Phase Selective Hydrogenation of Methylacetylene and Propadiene in C3 Streams. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 31, n. 2, p. 178–186, 1998. ([document](#)), [2.4](#), [4.6](#), [4.8](#), [4.10](#), [4.10](#), [4.16](#), [4.17](#), [4.10](#)
- VAFAI, K. *Handbook of Porous Media*. Second. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2005. [4.1](#)
- VIANNA Jr., A. S.; SIQUEIRA, F. C. S. D.; QUINTAL, L. R.; LIMA, A. L. S. CFD e a Defesa Química. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 3, p. 815–832, 2014. [1](#), [2.7](#)
- VISSER, D.; SICCAMI, N.; JAYARAJU, S.; KOMEN, E. Application of a CFD based containment model to different large-scale hydrogen distribution experiments. *Nuclear Engineering and Design*, Elsevier B.V., v. 278, p. 491–502, 2014. [2.9](#)
- VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. *Organic Chemistry: Structure and Function*. New York: W.H. Freeman and Company, 2007. [2.4](#)
- WADE, R. E. I. *Fixed bed reactor modeling and kinetics evaluation*. Master of Science Dissertation— Montana University, 1999. [2.6](#)
- WANG, B. *Application of Hydrogenation and Dehydrogenation on Noble Metal Catalysts*. Doctoral Thesis— Texas A&M University, 2007. [1](#), [2.1](#), [2.3](#), [2.3](#), [2.3](#), [2.5](#)
- WANG, B.; FROMENT, G. F. Kinetic Modeling and Simulation of the Selective Hydrogenation of the C 3 -Cut of a Thermal Cracking Unit. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 9860–9867, 2005. [1](#), [2.3](#), [2.3](#), [2.4](#), [2.4](#), [2.4](#)
- WANG, Y.; CHEN, J.; LARACHI, F. Modelling and simulation of trickle-bed reactors using computational fluid dynamics: A state-of-the-art review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 91, n. 1, p. 136–180, 2013. [2.6](#), [2.9](#), [4.1](#)
- WEGENKA, M. Ethylene Industry Review: Frack to the Future. In: *AIChE Spring Meeting*. Houston, TX: 2012. [2](#)
- WEI, Y. S.; SADUS, R. J. Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE Journal*, v. 46, n. 1, p. 169–196, 2000. [2.9.1](#)
- WU, W.; LI, Y.-L. Selective Hydrogenation of Methylacetylene and Propadiene in an Industrial Process: A Multiobjective Optimization Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, n. 3, p. 1453–1459, 2011. [1](#), [2.1](#), [2.3](#), [2.4](#), [2.4](#), [3.9.4](#)
- WU, W.; LI, Y.-L.; CHEN, W.-S.; LAI, C.-C. Kinetic Studies and Operating Strategies for an Industrial Selective Hydrogenation Process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, n. 3, p. 1264–1271, 2011. ([document](#)), [1](#), [2.3](#), [2.4](#), [2.4](#), [4.8](#), [4.10](#), [4.10](#), [4.34](#), [4.36](#), [4.10](#)
- WU, W.; SHAO, B.; ZHOU, X. Dynamic control of a selective hydrogenation process with undesired MAPD impurities in the C3 cut streams. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Elsevier Ltd., v. 000, p. 1–9, 2015. [2.3](#)
- YANG, L. *Cfd Modeling of Multiphase Counter-Current Flow in Packed*. Doctoral Thesis— University of Kentucky, 2015. [2.6](#), [2.9](#)
- YU, H. et al. Highly Selective Pd/Al₂O₃ Catalyst for Hydrogenation of Methylacetylene and Propadiene in Propylene Stream Prepared by γ Radiation. *Applied Catalysis A: General*, Elsevier B.V., v. 445–446, p. 246–251, 2012. [2.5](#)

YU, Z.; GAO, B.; XU, J.; ZHANG, J. Kinetic study of C3 cut liquid-phase selective hydrogenation over supported metal catalyst. *Industrial Catalysis*, v. 10, n. 5, p. 11–16, 2002. 2.4, 4.8

ZAYTOON, M. S. A.; ALDERSON, T. L.; HAMDAN, M. H. Flow over a Darcy Porous Layer of Variable Permeability. *Journal of Applied Mathematics and Physics*, v. 4, n. January, p. 86–99, 2016. 2.6

ZHANG, L.; GAO, G.; SUI, H.; LI, H.; LI, X. CFD Simulation and Experimental Validation of Fluid Flow in Pre-distributor. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 19, n. 5, p. 815–820, 2011. 2.6

ZHANG, X.; YAO, L.; QIU, L.; ZHANG, X. Three-dimensional Computational Fluid Dynamics Modeling of Two-phase Flow in a Structured Packing Column. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 9, p. 959–966, 2013. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1004954113605765>. 2.9, 3.9.4

ZHANG, Z.; ZHANG, W.; ZHAI, Z. J.; CHEN, Q. Y. Evaluation of Various Turbulence Models in Predicting Airflow and Turbulence in Enclosed Environments by CFD. Part 2, Comparison with Experimental Data from Literature. *HVAC&R Research*, v. 13, n. 6, p. 871–886, 2007. 2.9

ZIKANOV, O. *Essential computational fluid dynamics*. 1st ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010. 2.7, 2.9, 2.2, 2.9, 3.9.3

ZIMMERMANN, K. A. *History of Computing*. 2012. Disponível em: <http://www.livescience.com/20718-computer-history.html>. 2.7

Divulgação da Pesquisa

Durante o período de desenvolvimento desta investigação foram feitas as publicações listadas abaixo, referentes a temas relacionados com a Tese, resultados do processo amadurecimento deste estudo.

Artigos publicados em Congressos:

QUADRO, EMERENTINO B.; GUARIEIRO, LILIAN LEFOL NANI. Fatores Impactantes e Limitações da Metodologia Utilizada para Avaliação da Eficiência Energética Mais Usada pelas Plantas de Produção de Eteno. In: *IV Workshop de Pesquisa Tecnologia e Inovação*. Salvador-BA, 2014.

(Eleito pela comissão organizadora o melhor artigo completo apresentado no WPTI 2014 na forma de poster.)

QUADRO, EMERENTINO BRAZIL; SANTOS, CARLOS CESAR RIBEIRO. Decifrando Bach Através de Redes Complexas. In: *CASI - Congresso de Administração, Sociedade e Inovação*. Rio de Janeiro-RJ, 2014.

(Eleito um dos três melhores artigos do CASI 2014 na área de Ciência Tecnologia e Inovação.)

QUADRO, EMERENTINO BRAZIL; COSTA, AMANDA DE CARVALHO; WEISSHEIMER, FLAVIO; HOOD, DAVID; LINK, JOHN; SILVA, HENRIQUE. Minimizing Fouling in Ethylene Primary Fractionators. In: *AIChE Spring Meeting, EPC Conference*. Austin-TX (USA), 2015.

QUADRO, EMERENTINO B.; QUEIROZ, LEANDRO BEZERRA; GUARIEIRO, LILIAN LEFOL NANI. Avaliação dos Parâmetros Críticos para a Caracterização de um Leito Catalítico do tipo Trickle Bed. In: *V Workshop de Pesquisa Tecnologia e Inovação*. Salvador-BA, 2015.

QUADRO, EMERENTINO B.; GUARIEIRO, LILIAN LEFOL NANI. Desenvolvimento de Metodologia de Descontaminação de Planta de Produção de Eteno para Redução de Impacto Ambiental. In: *VI Workshop de Pesquisa Tecnologia e Inovação*. Salvador-BA, 2016.

(Eleito pela comissão organizadora o melhor trabalho apresentado no WPTI 2016 na modalidade Gestão e Inovação Industrial.)

Capítulo de livro:

QUADRO, EMERENTINO BRAZIL; GUARIEIRO, LILIAN LEFOL NANI. *Modelagem Matemática Aplicada a Problemas nas Engenharias - Volume IV*. Capítulo 3: Aplicação de CFD em Processos Petroquímicos de Hidrogenação Seletiva de MAPD. Editora UNI-JUI, Ijuí-RS, 2015.

Artigos publicados em Revistas Científicas indexadas:

QUADRO, EMERENTINO BRAZIL; GUARIEIRO, LILIAN LEFOL NANI. Enhanced performance of Knock Out Drums by feed distributor designed with CFD assistance. *Latin American Applied Research* (Article in Press). - Classificação Capes Qualis: B1

QUADRO, EMERENTINO BRAZIL; GUARIEIRO, LILIAN LEFOL NANI. Avaliação da permeabilidade de um leito catalítico de paládio disperso sobre alumina para hidrogenação seletiva de MAPD em um reator trickle-bed de uma planta petroquímica. *Revista Virtual de Química (RVQ)*, v. 8, n. 4, p. 1130-1151, 2016. Disponível em: <http://rvq.s bq.org.br/index.php/rvq/article/view/1802>. - Classificação Capes Qualis: B2

UDF's Empregadas nas Simulações CFD

A seguir é apresentada a listagem das UDFs (*User Defined Functions*) desenvolvidas para introduzir na simulação CFD os modelos cinéticos e os modelos de transferência de massa entre fases.

```

/*****
UDFs para calcular taxas de transferencia de massa. Ver. 1.
Elaborada por Emerentino Quadro em agosto de 2015
*****/

#include "udf.h"

DEFINE_LINEARIZED_MASS_TRANSFER(mtMA, cell, thread, from_index,
    from_species_index, to_index, to_species_index, lin_from, lin_to)
{

#if RP_NODE

/* Declaracao das variaveis */
real mMA;
real Y_vap;

Thread *gas = THREAD_SUB_THREAD(thread, from_index);
Thread *liq = THREAD_SUB_THREAD(thread, to_index);

/* Modelo empirico que fornece a fracao massica na fase vapor em funcao da*/
/* temperatura e da fracao massica do MA na fase liquida */
Y_vap = (C_T(cell, liq)*0.004316 - 0.675562)*C_YI(cell, liq, 1);

mMA = 0.0;
if (C_YI(cell, gas, 1) >= Y_vap)
{
    mMA = 0.5*C_VOF(cell, liq)*(C_YI(cell, gas, 1) - Y_vap);
}
if ((mMA == 0.0) && (C_YI(cell, gas, 1) <= Y_vap))
{
    mMA = -0.5*C_VOF(cell, gas)*(Y_vap - C_YI(cell, gas, 1));
}

/* mMA taxa de transferencia de massa de MA em kg/m3/s */

```

```
return (mMA);

#endif

}

DEFINE_LINEARIZED_MASS_TRANSFER(mtPD, cell, thread, from_index,
    from_species_index, to_index, to_species_index, lin_from, lin_to)
{

#if RP_NODE

/* Declaracao das variaveis */
real mPD;
real Y_vap;

Thread *gas = THREAD_SUB_THREAD(thread, from_index);
Thread *liq = THREAD_SUB_THREAD(thread, to_index);

/* Modelo empirico que fornece a fracao massica na fase vapor em funcao da */
/* temperatura e da fracao massica do PD na fase liquida */
Y_vap = (C_T(cell, liq)*0.003325 - 0.258137)*C_YI(cell, liq, 2);

mPD = 0.0;
if (C_YI(cell, gas, 2) >= Y_vap)
    {
    mPD = 0.5*C_VOF(cell, liq)*(C_YI(cell, gas, 2) - Y_vap);
    }
if ((mPD == 0.0) && (C_YI(cell, gas, 2) <= Y_vap))
    {
    mPD = -0.5*C_VOF(cell, gas)*(Y_vap - C_YI(cell, gas, 2));
    }

/* mPD taxa de transferencia de massa de PD em kg/m3/s */

return (mPD);

#endif

}

DEFINE_LINEARIZED_MASS_TRANSFER(mtPP, cell, thread, from_index,
    from_species_index, to_index, to_species_index, lin_from, lin_to)
{
```

```
#if RP_NODE

/* Declaracao das variaveis */
real m_PP;
real Y_vap;

Thread *gas = THREAD.SUB.THREAD(thread, from_index);
Thread *liq = THREAD.SUB.THREAD(thread, to_index);

/* Modelo empirico que fornece a fracao massica na fase vapor em funcao da*/
/* temperatura e da fracao massica do PP na fase liquida */
Y_vap = (C_T(cell, liq)*0.0010601+0.6735687)*C_YI(cell, liq, 3);

m_PP = 0.0;
if (C_YI(cell, gas, 3) >= Y_vap)
{
    m_PP = 0.5*C_VOF(cell, liq)*(C_YI(cell, gas, 3) - Y_vap);
}
if ((m_PP == 0.0) && (C_YI(cell, gas, 3) <= Y_vap))
{
    m_PP = -0.5*C_VOF(cell, gas)*(Y_vap - C_YI(cell, gas, 3));
}

/* m_PP taxa de transferencia de massa de PP em kg/m3/s */

return (m_PP);

#endif

}

DEFINE_LINEARIZED_MASS_TRANSFER(mtPA, cell, thread, from_index,
    from_species_index, to_index, to_species_index, lin_from, lin_to)
{

#if RP_NODE

/* Declaracao das variaveis */
real m_PA;
real Y_vap;

Thread *gas = THREAD.SUB.THREAD(thread, from_index);
Thread *liq = THREAD.SUB.THREAD(thread, to_index);

/* Modelo empirico que fornece a fracao massica na fase vapor em funcao da*/
```

```

/*temperatura e da fracao massica do PA na fase liquida */
Y_vap = (C.T(cell , liq)*0.0016691+0.3969636)*C_YI(cell , liq ,4);

m_PA = 0.0;
if (C_YI(cell , gas ,4) >= Y_vap)
{
m_PA = 0.5*C_VOF(cell , liq)*(C_YI(cell , gas ,4) - Y_vap);
}
if ((m_PA == 0.0) && (C_YI(cell , gas ,4) <= Y_vap))
{
m_PA = -0.5*C_VOF(cell , gas)*(Y_vap - C_YI(cell , gas ,4));
}

/* m_PA taxa de transferencia de massa de PA em kg/m3/s */

return (m_PA);

#endif

}

DEFINELINEARIZED_MASS_TRANSFER(mtgl , cell , thread , from_index ,
from_species_index , to_index , to_species_index , lin_from , lin_to)
{

#if RP_NODE

/* Declaracao das variaveis */
real m_lg;
real T_SAT;

Thread *gas = THREADSUB.THREAD(thread , from_index);
Thread *liq = THREADSUB.THREAD(thread , to_index);

/* Modelo empirico que fornece a temperatura de saturacao em funcao da */
/* fracao massica do H2 na fase liquida */
T_SAT = -92386758.1418*C_YI(cell , liq ,0)*C_YI(cell , liq ,0) -31136.2425*
C_YI(cell , liq ,0)+323.1;

/* m_lg taxa de transferencia de massa em kg/m3/s */

m_lg = 0.0;
if (C.T(cell , liq) >= T_SAT)
{
m_lg = -0.09*C_VOF(cell , gas)*C_VOF(cell , liq)*(C.T(cell , liq)-T_SAT)*
pow((C.T(cell , liq) -298.0) ,2.)/T_SAT;
}

```



```
    if (m.lg >= 0.09)
        {
            m.lg = 0.09;
        }
    }
if ((m.lg == 0.0) && (C.T(cell , gas) <= T.SAT))
    {
        m.lg = 0.09*C_VOF(cell , liq)*C_VOF(cell , gas)*(T.SAT-C.T(cell , gas))*
        pow((C.T(cell , liq) - 298.0), 2.)/T.SAT;

        if (m.lg >= 0.09)
            {
                m.lg = 0.09;
            }
    }

return (m.lg);

#endif

}

/*****
  UDF para calcular taxas de reacoes multiplas. Ver. 1.
  Elaborada por Emerentino Quadro em agosto de 2015
  *****/

/*Constantes cineticas */
#define AH2 1.0
#define AMA 1.0
#define APD 1.0
#define APE 1.0
#define APA 1.0
#define EH2 1.0
#define EMA 1.0
#define EPD 1.0
#define EPE 1.0
#define EPA 1.0
#define AKMA 1.0
#define EKMA 1.0
#define AKPD 1.0
#define EKPD 1.0
#define AKPE 1.0
#define EKPE 1.0
#define alfa 1.0
```

```
/*Tempo decorrido de operacao da campanha do leito do reator em dias*/

#define tempo 92.6000

DEFINE_VR_RATE(myrate, c, t, r, mw, yi, rr, rr_t)
{

#if RP_NODE

/*Fracao massica de cada componente*/
double mH2 = yi[0];
double mMA = yi[1];
double mPD = yi[2];
double mPE = yi[3];
double mPA = yi[4];

/*Declaracao dos parametros*/
double KH2, KMA, KPD, KPE, KPA, DEN, Temp, Rho;
real xc[ND_ND];

C_CENTROID(xc, c, t);

/*Temperatura (K) e densidade (kg/m3) na celula*/
Temp = C_T(c, t);
Rho = C_R(c, t);

/*Calculo da concentracao de cada componente em kmol/m3*/
mH2 *= Rho/mw[0];
mMA *= Rho/mw[1];
mPD *= Rho/mw[2];
mPE *= Rho/mw[3];
mPA *= Rho/mw[4];

/*Calculo das constantes de equilibrio de adsorcao*/
KH2 = AH2*18.9*exp (EH2*5020.0*(1./Temp - 1./310.));
KMA = AMA*19.0*exp (EMA*1650.0*(1./Temp - 1./310.));
KPD = APD*19.2*exp (EPD*1080.0*(1./Temp - 1./310.));
KPE = APE*1.50*exp (EPE*450.0*(1./Temp - 1./310.));
KPA = APA*0.0*exp (EPA*0.0*(1./Temp - 1./310.));

/*Calculo do denominador da equação de taxa de reacao */
DEN = pow((1.+pow((KH2*mH2),0.5)+KMA*mMA+KPD*mPD+KPE*mPE+KPA*mPA),3);

/*Taxas de reacao em kgmol/m3.s */
if (FLUID_THREAD_P(t) && THREAD_VAR(t).fluid.porous)
    if (!strcmp (r->name, "reaction-1"))
    {
        *rr = AKMA*1254*exp(-EKMA*1180.0*(1.0/Temp - 1.0/310.0))*

```

```
(1.0/(1.0 + exp(0.018*xc[1]*(tempo + 30.0))/200.0))*KMA*KH2*mMA*mH2/DEN;
*rr_t = *rr;
}
else if (!strcmp (r->name, "reaction -2"))
{
*rr = AKPD*744*exp(-EKPD*1310.0*(1.0/Temp - 1.0/310.0))*
(1.0/(1.0 + exp(0.018*xc[1]*(tempo + 30.0))/200.0))*KPD*KH2*mPD*mH2/DEN;
*rr_t = *rr;
}
else if (!strcmp (r->name, "reaction -3"))
{
*rr = AKPE*15.25*exp(-EKPE*1610.0*(1.0/Temp - 1.0/310.0))*
(1.0/(1.0 + exp(0.010*xc[1]*(tempo + 135.0))/500.0))*KPE*KH2*mPE*mH2/DEN;
*rr_t = *rr;
}
else
*rr = 0.;
*rr_t = *rr;

#endif

}
```


Dados Operacionais Utilizados na Regressão dos Parâmetros do Modelos Cinéticos e de Desativação Catalítica

Tabela C.1: Dados operacionais do sistema industrial de hidrogenação seletiva de MAPD, tratados estatisticamente e utilizados para a regressão dos parâmetros dos modelos cinéticos e de desativação catalítica.

Apêndice C

Nº do ensaio	Nº de dias de companhia	Período de estabilidade (h)	Métrica	Vazão de carga fresca (t/h)	Teor de MAPD na carga fresca (%)	Teor de Propano na carga fresca (%)	Teor de PD na carga fresca (%)	Teor de MA na saída (ppmv)	Teor de PD na saída (ppmv)	Propano na saída (% Vol)	Vazão de Hidrogênio alimentado (kg/cm²)	Vazão de reator (kg/cm²)	Temperatura de carga comum (°C)	Temperatura de saída comum (°C)	Pressão de entrada do reator (kgf/cm²)	Temperatura do leito (°C)	Temperatura do reator (°C)	Temperatura do leito (°C)	Temperatura do leito (°C)	Temperatura do leito (°C)		
1	92,6	2,5	Média	33,58	44,03	3,37	2,28	946,60	246,97	5,02	100,51	0,36	26,86	48,67	49,21	19,62	26,29	41,57	49,18	49,75	49,78	
			Desvio padrão	0,043	0,065	0,022	0,023	13,441	6,098	0,003	8,135	0,007	0,004	0,261	0,061	0,114	0,084	0,218	0,116	0,114	0,069	0,117
			Mediana	33,53	44,01	3,37	2,28	945,15	246,55	5,02	688,40	100,41	0,37	26,91	48,65	49,18	19,62	26,33	41,53	49,18	49,17	49,72
			Valor mínimo	33,45	43,97	3,36	2,25	935,70	241,30	5,01	682,80	100,38	0,36	26,55	48,65	49,09	19,59	26,02	41,44	49,09	49,08	49,63
			Valor máximo	33,81	44,14	3,39	2,30	972,90	258,10	5,02	699,20	100,91	0,37	27,19	48,79	49,37	19,68	26,63	41,74	49,37	49,29	49,94
2	93,0	2,0	Média	32,51	43,97	3,32	2,24	861,90	221,56	5,00	97,26	0,35	26,71	48,63	49,33	19,60	26,19	41,59	49,33	49,16	49,62	49,69
			Desvio padrão	0,199	0,064	0,015	0,030	12,978	10,540	0,016	6,231	0,046	0,002	0,003	0,042	0,042	0,022	0,120	0,115	0,079	0,054	0,102
			Mediana	32,42	43,96	3,32	2,23	861,60	224,70	5,00	633,35	97,17	0,35	26,71	48,56	49,32	19,60	26,12	41,52	49,32	49,14	49,63
			Valor mínimo	32,32	43,88	3,31	2,21	843,80	203,20	4,99	621,90	96,40	0,35	26,71	48,56	49,32	19,57	26,08	41,48	49,32	49,10	49,63
			Valor máximo	32,84	44,05	3,36	2,28	869,50	230,30	5,02	688,90	98,20	0,35	26,72	48,66	49,33	19,62	26,32	41,73	49,33	49,22	49,65
3	93,3	2,5	Média	33,04	43,99	3,32	2,27	851,17	209,12	4,98	642,32	0,36	26,77	48,54	49,07	19,57	26,17	41,31	49,07	48,99	49,70	49,60
			Desvio padrão	0,176	0,098	0,011	0,042	14,989	9,228	0,015	9,082	0,411	0,004	0,268	0,086	0,132	0,110	0,159	0,170	0,188	0,132	0,179
			Mediana	33,05	43,97	3,32	2,27	857,30	203,10	4,98	641,40	98,87	0,36	26,64	48,50	49,07	19,58	26,06	41,33	49,07	49,66	49,52
			Valor mínimo	32,75	43,89	3,37	2,25	824,70	186,60	4,97	632,90	98,18	0,35	26,56	48,46	49,01	19,53	25,98	41,15	49,01	48,83	49,62
			Valor máximo	33,23	44,12	3,37	2,29	862,30	214,10	5,00	655,30	99,21	0,36	27,16	48,65	49,12	19,60	26,61	41,47	49,12	49,83	
4	94,6	1,5	Média	34,71	43,99	3,38	2,33	976,60	211,38	4,82	755,53	0,39	27,46	48,75	49,04	19,68	26,80	41,14	49,12	49,04	49,86	49,61
			Desvio padrão	0,285	0,044	0,019	0,019	9,334	10,387	0,012	5,284	0,756	0,004	0,095	0,067	0,170	0,032	0,110	0,159	0,188	0,132	0,179
			Mediana	34,77	43,99	3,37	2,33	972,00	213,90	4,83	756,85	103,89	0,39	27,51	48,78	49,03	19,69	26,84	41,18	49,16	49,03	49,92
			Valor mínimo	34,32	43,93	3,36	2,30	971,80	198,00	4,81	748,70	102,81	0,38	27,32	48,65	49,01	19,68	26,84	40,91	48,89	48,86	49,67
			Valor máximo	34,97	44,04	3,41	2,34	990,60	219,70	4,83	759,70	104,61	0,39	27,52	48,79	49,28	19,71	26,89	41,28	49,28	49,24	49,92
5	99,4	2,0	Média	34,47	44,00	3,44	2,41	1557,32	391,22	4,78	1148,84	0,39	26,84	48,69	48,89	19,69	26,17	39,36	48,89	48,44	49,87	49,88
			Desvio padrão	0,177	0,096	0,012	0,026	23,004	13,192	0,010	10,547	0,644	0,003	0,268	0,057	0,112	0,220	0,122	0,212	0,090	0,045	0,050
			Mediana	34,52	44,01	3,44	2,41	1549,50	384,60	4,78	1149,50	105,68	0,39	26,90	48,68	48,89	19,69	26,22	39,41	48,89	48,42	49,88
			Valor mínimo	34,16	43,88	3,40	2,40	1535,30	379,20	4,76	1133,30	104,53	0,38	26,40	48,64	48,77	19,68	25,79	39,00	48,41	48,80	49,62
			Valor máximo	34,66	44,13	3,47	2,45	1590,30	412,30	4,79	1160,60	106,22	0,39	27,05	48,78	49,05	19,71	26,34	39,53	49,00	48,52	49,92
6	99,5	2,0	Média	34,23	43,97	3,47	2,44	1501,84	364,66	4,76	1124,40	0,38	26,82	48,67	48,67	19,68	26,15	39,32	48,91	48,37	49,87	49,69
			Desvio padrão	0,138	0,099	0,010	0,066	19,222	10,798	0,017	7,495	0,804	0,005	0,243	0,063	0,091	0,153	0,216	0,132	0,042	0,042	0,042
			Mediana	34,29	43,98	3,49	2,46	1507,20	368,00	4,77	1127,60	104,73	0,38	26,87	48,65	19,68	26,20	39,37	48,89	48,38	49,86	49,71
			Valor mínimo	34,02	43,85	3,42	2,44	1470,50	345,80	4,74	1116,60	103,60	0,38	26,56	48,62	19,64	25,82	39,05	48,61	48,30	49,81	
			Valor máximo	34,36	44,10	3,53	2,48	1517,00	372,40	4,78	1133,30	105,53	0,39	27,05	48,78	49,05	19,71	26,37	39,41	49,05	48,41	49,92
7	99,8	1,5	Média	34,71	44,02	3,46	2,44	1491,28	369,48	4,75	1110,10	0,40	27,20	48,73	48,73	19,70	26,57	39,50	48,88	48,29	49,94	49,77
			Desvio padrão	0,164	0,054	0,021	0,008	28,646	8,317	0,012	21,439	0,406	0,003	0,121	0,082	0,188	0,031	0,188	0,192	0,044	0,126	0,052
			Mediana	34,72	44,03	3,46	2,44	1498,30	368,10	4,75	1119,75	106,07	0,40	27,20	48,71	48,71	19,69	26,53	39,52	48,86	48,30	49,95
			Valor mínimo	34,53	43,94	3,45	2,44	1452,00	362,50	4,74	1078,20	105,81	0,39	27,05	48,66	48,66	19,68	26,39	39,27	48,84	48,15	49,88
			Valor máximo	34,88	44,07	3,47	2,45	1516,50	379,20	4,76	1122,70	106,71	0,40	27,34	48,83	48,83	19,75	26,81	39,69	48,94	48,42	49,99
8	102,1	1,5	Média	32,37	43,97	3,35	2,28	949,70	245,68	5,08	693,45	0,35	26,93	48,53	48,53	19,59	26,32	39,44	48,87	48,69	49,71	49,63
			Desvio padrão	0,203	0,119	0,020	0,026	17,272	14,712	0,008	4,494	0,740	0,003	0,079	0,087	0,030	0,022	0,176	0,176	0,093	0,049	0,077
			Mediana	32,46	43,97	3,36	2,29	954,40	249,90	5,08	693,60	98,62	0,35	26,90	48,49	48,53	19,59	26,32	39,37	48,87	48,66	49,64
			Valor mínimo	32,07	43,87	3,32	2,25	926,90	224,70	5,07	687,80	97,36	0,34	26,89	48,48	48,48	19,55	26,30	39,32	48,83	48,61	49,62
			Valor máximo	32,50	44,10	3,43	2,30	963,10	258,20	5,08	698,80	98,94	0,35	27,05	48,66	48,66	19,62	26,35	39,70	48,90	48,82	49,93
9	106,4	1,5	Média	32,60	44,01	3,44	2,25	990,58	267,83	5,08	712,63	0,33	26,29	48,47	48,47	19,56	25,80	37,93	48,47	47,62	49,61	49,54
			Desvio padrão	0,186	0,048	0,012	0,035	20,229	11,454	0,006	17,795	0,760	0,003	0,112	0,080	0,027	0,098	0,110	0,140	0,021	0,074	0,079
			Mediana	32,55	44,01	3,44	2,25	992,50	269,15	5,08	709,90	95,59	0,33	26,32	48,46	48,46	19,56	25,83	37,94	48,43	47,62	49,62
			Valor mínimo	32,45	43,96	3,43	2,22	962,00	252,60	5,07	698,90	94,84	0,32	26,15	48,38	48,38	19,54	25,67	37,78	48,35	47,60	49,52
			Valor máximo	32,86	44,05	3,46	2,28	1009,40	280,40	5,08	731,80	96,52	0,33	26,39	48,57	48,57	19,60	25,88	38,04	48,67	47,64	49,70
10	106,8	2,5	Média	32,83	44,01	3,41	2,24	1098,37	269,88	5,10	758,67	0,33	26,36	48,61	48,61	19,59	25,66	37,76	48,37	47,55	49,58	49,62
			Desvio padrão	0,168	0,114	0,029	0,023	33,831	11,683	0,011	11,188	0,530	0,003	0,071	0,075	0,022	0,136	0,063	0,040	0,126	0,113	0,114
			Mediana	32,87	44,06	3,41	2,27	1099,50	274,50	5,10	759,60	96,44	0,33	26,41	48,65	19,60	25,63	37,79	48,37	47,55	49,62	49,62
			Valor mínimo	32,64	43,82	3,38	2,21	1068,90	252,90	5,08	742,90	95,65	0,32	26,26	48,49	48,49	19,56	25,51	37,65	48,31	47,31	49,56
			Valor máximo	33,01	44,11	3,42	2,27	1064,70	279,90	5,11	770,70	96,90	0,33	26,41	48,66	48,66	19,62	25,83	37,85	48,44	47,65	49,67

Apêndice C

Nº do ensaio	Nº de dias de campanha	Período de estabilidade (h)	Métrica	Vazão de carga fresca reciclada para o reator (t/h)	Teor de MAPD na carga fresca (%)	Teor de Propano na carga fresca (%)	Teor de MA na carga fresca (%)	Teor de PD na carga fresca (%)	Teor de MA-PD na saída (ppmv)	Teor de PD na saída (ppmv)	Vazão de Hidrogênio alimentado (kg/h)	Delta P do reator (kgf/cm ²)	Temperatura de carga comum (°C)	Temperatura de saída comum (°C)	Pressão de entrada do reator (kgf/cm ²)	Temperatura do leito (°C)	Temperatura do leito (°C)	Temperatura do leito (°C)	Temperatura do leito (°C)	Temperatura do leito (°C)	Temperatura do leito (°C)	
																						21
21	131,5	2,0	Média	33,59	5,40	3,31	2,21	1772,64	728,18	5,22	1031,16	0,33	26,66	48,37	25,85	36,29	45,82	46,05	49,51	49,13	49,13	
			Desvio padrão	0,566	0,090	0,008	0,041	12,146	6,991	0,010	10,745	0,008	0,111	0,062	0,040	0,174	0,048	0,132	0,027	0,112	0,189	0,189
			Mediana	33,84	5,37	3,31	2,21	1774,30	726,10	5,22	1034,40	0,33	26,65	48,35	25,84	36,27	45,77	46,05	49,50	49,05	49,05	49,05
			Valor mínimo	32,87	44,96	5,31	3,30	1756,00	720,40	5,20	1022,40	0,32	26,50	48,32	25,62	36,27	45,72	46,01	49,38	48,97	49,38	48,97
			Valor máximo	34,09	45,11	3,32	3,26	1784,00	737,20	5,23	1039,90	0,34	26,80	48,48	26,05	36,37	46,05	46,08	49,64	49,64	49,64	49,64
22	136,8	1,5	Média	35,65	5,79	3,22	2,39	2972,64	1313,38	5,07	1638,95	0,39	27,31	48,52	19,84	26,35	35,66	43,95	44,32	49,52	48,74	48,74
			Desvio padrão	0,170	0,065	0,044	0,028	20,482	12,084	0,002	16,170	0,003	0,085	0,049	0,030	0,143	0,058	0,101	0,114	0,159	0,159	0,159
			Mediana	35,61	44,96	3,22	3,40	2974,50	1314,75	5,02	1641,55	0,39	27,32	48,52	19,85	26,35	35,68	43,93	44,30	49,53	48,75	48,75
			Valor mínimo	35,57	44,89	3,20	3,37	2946,70	1298,30	5,01	1617,10	0,39	27,20	48,48	19,82	26,29	35,67	43,93	44,23	49,38	48,72	48,72
			Valor máximo	35,81	45,04	3,24	3,42	2992,90	1325,70	5,02	1655,60	0,39	27,41	48,57	19,85	26,43	35,82	43,99	44,44	49,66	48,76	48,76
23	139,8	2,5	Média	34,45	5,61	3,22	2,32	3656,30	1680,57	5,09	1947,03	0,38	27,62	48,55	19,78	26,58	35,93	43,81	44,60	49,62	48,84	48,84
			Desvio padrão	0,170	0,074	0,013	0,033	21,191	16,152	0,006	7,039	0,003	0,093	0,056	0,023	0,143	0,063	0,119	0,124	0,176	0,176	0,176
			Mediana	34,50	43,75	3,22	3,30	3661,20	1683,35	5,09	1949,70	0,38	27,64	48,54	19,78	26,59	35,96	43,79	44,53	49,65	48,82	48,82
			Valor mínimo	34,18	43,44	3,20	3,22	3619,20	1650,40	5,08	1936,00	0,37	27,50	48,48	19,75	26,35	35,76	43,69	44,51	49,48	48,70	48,70
			Valor máximo	34,62	44,04	3,24	3,32	3674,90	1694,20	5,10	1952,90	0,38	27,73	48,61	19,81	26,80	36,04	43,96	44,77	49,68	49,01	49,01
24	145,5	3,0	Média	36,22	5,48	3,35	2,29	4275,33	2177,50	5,17	2188,10	0,39	27,33	48,15	19,72	26,35	34,70	41,19	43,09	48,77	48,00	48,00
			Desvio padrão	0,223	0,132	0,050	0,032	21,866	18,150	0,011	7,596	0,006	0,093	0,056	0,028	0,149	0,063	0,105	0,114	0,134	0,134	0,134
			Mediana	36,11	43,08	3,35	3,19	4275,30	2178,10	5,18	2186,60	0,39	27,32	48,14	19,72	26,35	34,70	41,14	43,09	48,82	48,02	48,02
			Valor mínimo	35,95	42,80	3,33	3,14	4238,70	2145,20	5,15	2160,90	0,38	27,20	48,07	19,67	26,12	34,44	41,07	42,94	48,54	47,79	47,79
			Valor máximo	36,52	43,11	3,37	3,22	4412,60	2200,10	5,18	2183,00	0,39	27,51	48,28	19,75	26,62	35,00	41,36	43,22	48,90	48,17	48,17
25	148,8	2,5	Média	37,24	5,42	3,27	2,26	4420,13	2330,65	5,14	2193,10	0,40	27,55	48,15	19,76	26,49	34,70	40,69	42,85	48,45	47,84	47,84
			Desvio padrão	0,201	0,081	0,010	0,052	25,285	11,888	0,018	15,079	0,003	0,129	0,088	0,035	0,111	0,033	0,099	0,153	0,147	0,180	0,180
			Mediana	37,31	42,99	3,28	3,15	4431,05	2335,50	5,15	2190,90	0,40	27,58	48,13	19,75	26,48	34,69	40,68	42,87	48,43	47,81	47,81
			Valor mínimo	36,96	42,87	3,26	3,09	4384,50	2311,50	5,11	2139,00	0,39	27,32	48,07	19,73	26,35	34,68	40,56	42,67	48,30	47,69	47,69
			Valor máximo	37,43	43,09	3,29	3,20	4440,30	2344,10	5,16	2177,80	0,40	27,68	48,31	19,82	26,64	34,76	40,84	43,00	48,62	48,19	48,19
26	149,4	1,5	Média	36,88	5,29	3,29	2,20	4479,38	2276,15	5,23	2173,40	0,39	27,31	48,02	19,70	26,20	34,36	40,30	42,42	48,35	47,55	47,55
			Desvio padrão	0,137	0,073	0,007	0,024	19,051	9,204	0,014	11,305	0,002	0,058	0,072	0,010	0,135	0,046	0,052	0,044	0,054	0,095	0,095
			Mediana	36,87	42,99	3,29	3,09	4481,65	2276,65	5,22	2172,00	0,39	27,32	47,99	19,70	26,15	34,36	40,29	42,41	48,36	47,52	47,52
			Valor mínimo	36,72	42,88	3,28	3,05	4458,60	2266,70	5,21	2161,10	0,39	27,23	47,96	19,69	26,08	34,32	40,25	42,37	48,28	47,48	47,48
			Valor máximo	37,05	43,04	3,30	3,10	4495,60	2286,20	5,24	2188,50	0,39	27,36	48,12	19,71	26,36	34,42	40,36	42,47	48,41	47,69	47,69

Dados Operacionais Utilizados na Validação dos Modelos Cinéticos e de Desativação Catalítica

Tabela D.1: Dados operacionais do sistema industrial para hidrogenação seletiva de MAPD, tratados estatisticamente e utilizados para a validação dos modelos cinéticos e de desativação catalítica.

Apêndice D

Nº de ensaio	Nº de dias de estabilidade campanha	Período de estabilidade (h)	Métrica	Vazão de carga fresca (t/h) o reator (t/h)	Teor de MAPD na carga fresca (%)	Teor de Propano na carga fresca (%)	Teor de MA na carga fresca (%)	Teor de PD na carga fresca (%)	Teor de MA na saída (ppmv) saída (ppmv)	Teor de Propano na saída (%)	Teor de PD na saída (%)	Vazão de Hidrogênio alimentado (kg/h)	Teor de Delta P do reator (kg/cm²)	Temperatura de saída de carga (°C)	Temperatura de saída de reator (°C)	Pressão de entrada do reator (kg/cm²)	Temperatura do leito (°C)	Temperatura do leito (°C)	Temperatura do leito (°C)			
1	97,9	2,0	Média	34,45	43,98	5,92	3,24	3,46	4,90	940,80	107,67	0,39	26,83	48,72	39,63	49,00	48,52	49,89	49,80	49,80		
			Desvio padrão	0,114	0,104	0,044	0,020	0,028	0,018	7,710	16,088	0,192	0,002	0,083	0,044	0,033	0,044	0,108	0,147	0,096	0,127	
			Mediana	34,41	44,03	5,82	3,24	3,47	2,45	13,671	13,670	10,735	0,39	26,87	48,77	39,64	49,05	48,55	49,50	49,74	49,74	49,74
			Valor mínimo	34,35	43,82	5,88	3,14	3,43	2,43	12,48,0	30,780	10,565	0,39	26,72	48,61	39,59	48,85	48,35	48,35	49,75	49,72	49,72
			Valor máximo	34,64	44,06	5,99	3,27	3,50	2,48	12,86,2	32,960	10,783	0,40	26,91	48,78	39,66	49,11	48,88	50,01	50,02	50,02	50,02
2	101,9	1,5	Média	31,94	43,91	5,65	3,38	3,36	5,05	762,28	97,04	0,34	27,24	48,67	39,90	49,06	48,78	49,70	49,70	49,64	49,64	
			Desvio padrão	0,174	0,099	0,093	0,038	0,060	0,035	10,419	16,088	0,043	0,003	0,069	0,140	0,025	0,053	0,151	0,191	0,100	0,148	0,148
			Mediana	31,87	43,91	5,63	3,38	3,36	2,28	10,62,0	28,850	5,05	765,00	48,70	39,89	49,10	48,80	49,60	49,60	49,64	49,64	49,64
			Valor mínimo	31,82	43,81	5,53	3,36	3,28	2,25	10,45,9	28,010	5,04	768,60	48,44	39,89	48,84	49,50	48,56	49,60	49,60	49,60	49,60
			Valor máximo	32,19	44,02	5,76	3,38	3,42	2,33	10,83,1	30,200	5,07	770,50	48,78	39,94	49,20	48,95	49,69	49,77	49,77	49,77	49,77
3	106,2	2,5	Média	32,95	44,01	5,52	3,44	3,27	5,06	674,32	96,78	0,33	26,63	48,51	38,22	48,59	47,73	49,67	49,67	49,62	49,62	
			Desvio padrão	0,151	0,106	0,057	0,009	0,034	0,021	13,716	4,204	0,043	0,001	0,090	0,114	0,065	0,110	0,137	0,150	0,097	0,097	
			Mediana	33,00	44,00	5,50	3,44	3,26	2,24	9,37,5	247,20	5,07	674,40	48,59	38,22	48,60	47,79	49,67	49,67	49,60	49,60	
			Valor mínimo	32,69	43,83	5,46	3,43	3,23	2,22	9,17,0	241,40	5,04	660,80	48,34	38,06	48,39	47,55	49,43	49,53	49,53	49,53	
			Valor máximo	33,11	44,13	5,60	3,45	3,32	2,27	9,93,90	252,70	5,07	693,50	48,65	38,38	48,73	47,86	49,88	49,74	49,74	49,74	
4	106,6	1,5	Média	33,28	43,99	5,54	3,46	3,23	5,08	727,88	97,60	0,34	26,83	48,54	38,10	48,28	47,45	49,58	49,57	49,57	49,57	
			Desvio padrão	0,209	0,036	0,032	0,021	0,022	0,020	5,434	5,128	0,074	0,005	0,150	0,090	0,056	0,133	0,115	0,163	0,163	0,163	
			Mediana	33,21	44,00	5,54	3,46	3,28	2,25	10,04,35	260,85	5,08	729,25	48,51	38,10	48,29	47,46	49,56	49,58	49,58	49,58	
			Valor mínimo	33,12	43,94	5,50	3,43	3,25	2,23	9,81,10	252,20	5,07	721,10	48,29	38,04	48,17	47,27	49,47	49,58	49,58	49,58	
			Valor máximo	33,57	44,03	5,58	3,48	3,30	2,27	10,08,90	263,70	5,09	731,90	48,65	38,17	48,36	47,59	49,72	49,72	49,72	49,72	
5	111,9	1,5	Média	31,96	44,05	5,45	3,54	3,23	5,22	1000,03	93,57	0,31	26,34	48,38	36,92	47,84	46,72	49,45	49,45	49,36	49,36	
			Desvio padrão	0,202	0,062	0,059	0,019	0,038	0,024	18,885	7,146	0,038	0,003	0,146	0,059	0,228	0,195	0,144	0,144	0,267	0,267	
			Mediana	31,99	44,09	5,44	3,55	3,23	2,21	14,82,00	439,35	5,22	995,90	48,36	37,02	47,80	46,67	49,40	49,33	49,33	49,33	
			Valor mínimo	31,57	43,87	5,41	3,52	3,20	2,19	14,33,70	433,80	5,20	981,90	48,35	36,58	47,63	46,33	49,39	49,08	49,08	49,08	
			Valor máximo	31,99	44,11	5,54	3,56	3,29	2,25	14,79,50	450,80	5,24	1023,40	48,47	37,06	48,14	47,84	49,71	49,71	49,71	49,71	
6	118,2	3,0	Média	34,52	43,95	5,89	3,11	3,45	4,64	1442,20	106,03	0,37	26,45	48,53	37,75	47,75	47,03	49,63	49,25	49,25	49,25	
			Desvio padrão	0,183	0,109	0,066	0,012	0,043	0,021	11,311	10,079	0,012	0,006	0,172	0,137	0,060	0,128	0,178	0,042	0,078	0,078	
			Mediana	34,55	43,91	5,86	3,11	3,44	2,43	21,99,70	742,60	4,64	1441,40	106,07	26,47	48,54	37,78	47,78	49,04	49,64	49,25	49,25
			Valor mínimo	34,18	43,83	5,80	3,10	3,40	2,40	21,81,10	726,10	4,62	1435,50	104,96	26,14	48,35	36,80	47,55	46,79	49,54	49,54	
			Valor máximo	34,71	44,13	5,99	3,13	3,52	2,46	22,09,10	754,10	4,66	1452,70	107,05	26,65	48,66	37,14	48,07	47,34	49,66	49,66	
7	119,6	2,5	Média	35,56	44,05	5,76	3,15	3,37	4,60	1532,90	106,19	0,38	27,52	48,60	37,34	47,42	46,90	49,66	49,19	49,19	49,19	
			Desvio padrão	0,287	0,070	0,054	0,012	0,040	0,022	27,346	17,756	0,012	0,306	0,082	0,207	0,090	0,173	0,151	0,061	0,101	0,101	
			Mediana	35,63	44,07	5,75	3,16	3,37	2,38	23,22,00	797,90	4,60	1534,65	106,32	27,56	48,64	37,34	47,48	46,85	49,65	49,20	49,20
			Valor mínimo	35,11	43,93	5,67	3,13	3,30	2,35	23,38,70	781,50	4,58	1518,20	104,74	26,36	48,48	37,25	47,12	46,75	49,59	49,00	
			Valor máximo	35,86	44,11	5,83	3,17	3,41	2,42	23,93,60	808,70	4,61	1540,30	106,83	27,72	48,66	37,41	47,56	47,13	49,76	49,28	
8	129,9	2,0	Média	33,89	44,89	5,50	3,22	3,26	5,13	1293,24	105,75	0,36	27,05	48,53	36,52	46,02	46,04	49,59	49,31	49,31	49,31	
			Desvio padrão	0,088	0,119	0,030	0,016	0,016	0,015	30,674	12,864	0,003	23,152	0,165	0,160	0,091	0,080	0,080	0,141	0,085	0,085	
			Mediana	33,91	44,95	5,52	3,26	3,26	2,24	21,99,30	901,80	5,13	1287,10	105,59	26,35	36,54	46,00	46,04	49,66	49,32	49,32	
			Valor mínimo	33,99	44,77	5,46	3,20	3,24	2,22	21,71,90	874,20	5,13	1274,00	105,47	26,36	36,37	45,97	45,91	49,35	49,23	49,23	
			Valor máximo	33,99	45,02	5,53	3,24	3,28	2,25	22,55,00	902,40	5,13	1330,90	106,23	27,30	36,60	46,13	46,13	49,69	49,44	49,44	
9	133,8	2,0	Média	32,28	45,00	5,47	3,24	3,22	5,15	1089,30	102,07	0,33	26,62	48,38	35,74	45,27	45,44	49,52	49,19	49,19	49,19	
			Desvio padrão	0,139	0,068	0,053	0,020	0,026	0,028	16,385	8,808	0,012	7,814	0,040	0,023	0,020	0,113	0,110	0,149	0,134	0,134	
			Mediana	32,35	44,99	5,45	3,23	3,23	2,22	19,04,30	808,60	5,15	1089,30	38,33	26,62	48,39	35,76	45,42	49,56	49,20	49,20	
			Valor mínimo	32,11	44,91	5,42	3,21	3,19	2,22	19,04,20	797,60	5,13	1078,30	38,33	26,62	48,35	35,66	45,28	49,35	49,04	49,04	
			Valor máximo	32,41	45,08	5,55	3,27	3,26	2,28	19,90,90	820,00	5,16	1100,40	38,33	26,63	48,40	35,78	45,51	45,57	49,69	49,35	
10	145,9	2,5	Média	36,72	43,00	5,47	3,22	3,17	5,21	2158,88	110,11	0,40	27,39	48,21	34,91	41,38	43,23	48,99	48,99	48,99	48,99	
			Desvio padrão	0,142	0,064	0,078	0,007	0,050	0,029	15,001	7,176	0,040	0,163	0,093	0,032	0,089	0,197	0,132	0,132	0,073	0,073	
			Mediana	36,72	43,00	5,49	3,23	3,19	2,22	21,03,75	2194,90	5,21	2103,75	109,96	27,40	48,18	34,98	41,41	43,22	49,56	48,33	48,33
			Valor mínimo	36,53	42,90	5,33	3,22	3,08	2,24	43,57,00	2184,20	5,20	2138,60	109,70	27,17	48,12	34,66	41,22	43,22	48,82	48,20	48,20
			Valor máximo	36,94	43,07	5,53	3,23	3,21	2,32													

Resultados das Simulações CFD para Regressão dos Parâmetros dos Modelos Cinéticos e de Desativação

Tabela E.1: Resultados da iteração final das simulações realizadas para regressão dos parâmetros dos modelos cinéticos e de desativação catalítica.

Ensaio	Dias de operação	Composição simulada da saída do reator (fração mássica)			Perfil simulado de temperatura					
		MA	PD	PA	T1 (K)	T2 (K)	T3(K)	T4 (K)	T5 (K)	T6 (K)
1	92,6	0,000097	0,000284	0,051217	302,21	314,95	321,91	322,75	322,99	323,07
2	93,0	0,000103	0,000304	0,050341	301,97	314,83	321,96	322,79	323,01	323,08
3	93,3	0,000146	0,000470	0,049668	301,87	314,76	322,09	322,87	323,05	323,09
4	94,6	0,000238	0,000772	0,047968	301,85	314,07	322,09	322,92	323,07	323,10
5	99,4	0,000345	0,001046	0,048086	301,99	313,79	321,33	322,88	323,07	323,10
6	99,5	0,000369	0,001107	0,048030	301,95	313,73	321,36	322,89	323,08	323,10
7	99,8	0,000472	0,001333	0,047657	302,20	313,72	321,37	322,92	323,08	323,10
8	102,1	0,000145	0,000465	0,052685	301,40	311,35	320,25	322,57	322,98	323,08
9	106,4	0,000111	0,000345	0,053924	300,06	309,65	320,42	322,20	322,89	323,05
10	106,8	0,000121	0,000376	0,053785	300,08	309,45	320,19	322,19	322,89	323,05
11	107,2	0,000231	0,000644	0,052746	300,32	309,61	320,39	322,41	322,99	323,09
12	110,5	0,000224	0,000601	0,053913	299,91	309,51	319,35	322,00	322,93	323,07
13	110,7	0,000143	0,000412	0,054260	299,57	309,20	319,24	321,92	322,88	323,06
14	111,0	0,000141	0,000400	0,054552	299,45	308,87	318,53	321,78	322,84	323,05
15	113,5	0,000228	0,000583	0,055296	300,51	309,06	317,41	321,71	322,90	323,07
16	115,1	0,000172	0,000456	0,053913	299,41	307,52	318,54	321,17	322,79	323,04
17	118,1	0,000980	0,001651	0,047885	299,62	307,01	317,74	322,72	322,98	323,10
18	118,6	0,001293	0,002029	0,047714	300,96	308,22	318,82	322,94	323,01	323,10
19	118,8	0,001315	0,002059	0,047651	300,22	307,47	317,84	322,68	323,00	323,10
20	123,8	0,000750	0,001208	0,052859	300,45	307,27	317,51	320,66	322,82	323,09
21	131,5	0,000459	0,000784	0,054953	299,81	306,39	314,35	315,05	322,27	323,03
22	136,8	0,001748	0,002045	0,051559	300,46	306,99	315,95	317,63	322,20	323,08
23	139,8	0,001792	0,002027	0,052311	300,77	307,29	315,97	317,40	321,97	323,08
24	145,5	0,001921	0,002119	0,053000	300,48	306,99	315,33	316,53	320,90	322,56
25	148,8	0,002239	0,002310	0,052429	300,70	307,21	315,45	316,88	320,36	322,56
26	149,4	0,001840	0,001981	0,053356	300,46	306,97	315,20	316,53	320,06	322,54

Resultados das Simulações CFD para Validação dos Modelos Cinéticos e de Deativação Catalítica

Tabela F.1: Resultados da iteração final das simulações realizadas para validação dos modelos cinéticos e de desativação catalítica.

Ensaio	Dias de operação	Composição simulada da saída do reator (fração mássica)			Perfil simulado de temperatura					
		MA	PD	PA	T1 (K)	T2 (K)	T3(K)	T4 (K)	T5 (K)	T6 (K)
1	97,9	0,000547	0,001137	0,049494	300,55	310,52	322,31	322,63	323,06	323,10
2	101,9	0,000170	0,000542	0,052170	301,75	314,90	322,45	322,64	323,01	323,08
3	106,2	0,000138	0,000426	0,053392	300,41	310,63	322,19	322,29	322,92	323,06
4	106,6	0,000187	0,000557	0,053187	300,55	310,53	322,06	322,35	322,96	323,08
5	111,9	0,000114	0,000733	0,056186	299,69	307,29	318,46	321,63	322,79	322,53
6	118,2	0,000891	0,001544	0,048253	299,65	309,54	317,37	320,80	322,98	322,60
7	119,6	0,001328	0,001530	0,046700	300,70	310,36	317,46	320,63	323,00	322,60
8	129,9	0,000735	0,001112	0,053237	300,20	309,30	314,53	316,40	322,49	322,56
9	133,8	0,000426	0,000731	0,054608	299,77	308,82	313,33	316,25	322,06	322,50
10	145,9	0,002115	0,002256	0,052603	300,54	309,55	314,89	315,59	321,00	322,57

*Modelagem de reator trickle bed empregado na hidrogenação seletiva de MAPD
utilizando CFD*

Emerentino Brazil Quadro

Salvador, dezembro de 2016.