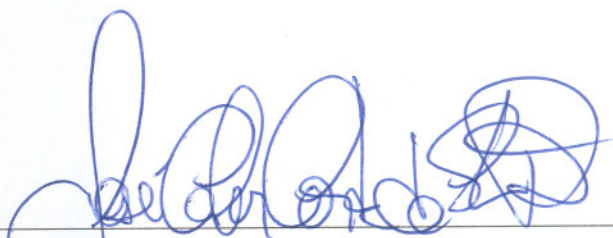


PROJETO E MONTAGEM DE REATOR PILOTO PSEUDO-ADIABÁTICO COM
APLICAÇÃO EM PROCESSO DE HIDRORREFINO

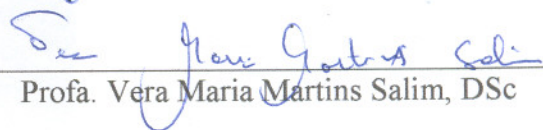
Jefferson Roberto Gomes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

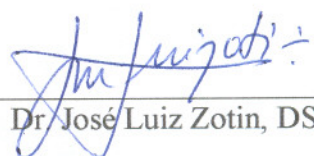
Aprovada por:



Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, DSc



Profa. Vera Maria Martins Salim, DSc



Dr. José Luiz Zotin, DSc



Dr. Henrique Soares Cerqueira, DSc

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MAIO DE 2007

GOMES, JEFFERSON ROBERTO

Projeto e montagem de reator piloto pseudo-adiabático com aplicação em processo de hidrorrefino[Rio de Janeiro] 2007

XX, 152 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc., Engenharia Química, 2007)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Reator pseudo-adiabático
2. Processo de hidrorrefino

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

Dedicatória

Dedico meu trabalho à minha esposa Raissa por sua compreensão e pelo seu apoio afetivo, além de ter contribuído para enriquecimento do estudo através de seus comentários e sugestões.

Agradecimentos

A PETROBRAS por ter me dado essa oportunidade de aumentar meus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto, meu orientador, pelos seus ensinamentos e contribuições que enriqueceram muito esse trabalho.

A todos os colegas da COPPE que me acolheram e incentivaram.

Aos meus colegas da área de Plantas Piloto que me ajudaram nos experimentos e nas análises das amostras.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

PROJETO E MONTAGEM DE REATOR PILOTO PSEUDO-ADIABÁTICO COM APLICAÇÃO EM PROCESSO DE HIDRORREFINO

Jefferson Roberto Gomes

Maio/2007

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

O objetivo desse trabalho foi desenvolver um reator em escala piloto que possa operar em condições pseudo-adiabáticas, permitindo o desenvolvimento dos processos adiabáticos reais que operam em reatores de leito gotejante e o aprimoramento do processo de hidrorrefino. Para tanto, foram feitos inicialmente testes com carga de diesel em unidade piloto de forma isotérmica, para ajuste dos parâmetros de um modelo cinético proposto. Posteriormente foram feitos testes em um reator pseudo-adiabático, especialmente projetado e montado para esse estudo, com o objetivo de determinar os calores de reação de hidrodessulfurização (HDS) e de saturação de aromáticos (HDA). Finalmente, o desempenho da unidade piloto foi comparado a um teste real realizado em uma unidade industrial, com a finalidade de avaliar o efeito de escala. Utilizou-se um único catalisador comercial de Ni-Mo em γ -alumina em todos os testes, incluindo o teste industrial. Todos os programas necessários, tanto para a modelagem do reator pseudo-adiabático piloto como para a determinação do perfil de temperatura e conversões do reator industrial, foram desenvolvidos especialmente para esse trabalho. Mostra-se aqui que o reator pseudo-adiabático em escala piloto gera dados compatíveis com os gerados em unidade industrial real, podendo ser usado para projeto e interpretação do sistema industrial.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DESIGNING AND ASSEMBLING OF A PILOT PLANT PSEUDO-ADIABATIC
REACTOR AND APPLICATION IN A HYDRORREFINING PROCESS

Jefferson Roberto Gomes

May /2007

Advisor: José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

The development of a pilot plant pseudo-adiabatic reactor is the main goal of this work. The reactor is intended to operate at pseudo-adiabatic condition in order to allow analysis of a real industrial trickle bed reactors and improvement of the hydroprocessing technology. First, tests are performed in an isothermal reactor with a diesel feedstock in order to estimate the parameters of a simple kinetic model. In a second phase, the pseudo-adiabatic reactor is used to perform additional tests with the same feedstock in order to evaluate the heats of reaction of hydrodesulfurization (HDS) and aromatic saturation (HDA) reactions. Finally, the performance of the pilot plant pseudo-adiabatic reactor is compared to the performance of a real industrial reactor, using the same feedstock, the same Ni-Mo γ -alumina catalyst and the similar operational conditions. All the required computers codes to simulate the pilot plant pseudo-adiabatic reactor and to scale-up the results were developed during this work and are described in details. The results are shown to be comparable, indicating that the new pilot plant pseudo-adiabatic reactor can be used for design and simulation of real industrial processes.

Índice do Texto

Capítulo 1 – Introdução	1
1.1) Motivação do Trabalho	1
1.2) Principais Objetivos e Organização do Trabalho	4
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	6
2.1) Descrição do Processo de HDR	6
2.2) Variáveis Operacionais do Processo de HDR	10
2.2.1) Considerações Iniciais	10
2.2.2) Temperatura de Reação	11
2.2.3) Velocidade Espacial	12
2.2.4) Pressão Parcial de Hidrogênio	12
2.2.5) Tipo de Carga	13
2.2.6) Efeito do Catalisador	14
2.3) Modelagem Cinética e Estimativa da Entalpia de Reação	17
2.3.1) Modelos Cinéticos	17
2.3.2) Entalpia de Reação	19
2.4) Reator de Leito Gotejante	20
2.4.1) Considerações Iniciais	20
2.4.2) Fundamentos em Fluido-Dinâmica	22
2.4.3) Avaliação dos Efeitos Difusivos	24
2.4.4) Avaliação do Fator de Efetividade	25
2.5) Leito Gotejante em Escala de Laboratório	28
2.5.1) Considerações Iniciais	28
2.5.2) Efeito do Diâmetro do Reator	30
2.5.3) Efeito do Comprimento do Leito	30
2.6) Reator de Fluxo Ascendente	34
2.7) Reator Adiabático	37
2.8) Considerações Finais	41

Capítulo 3 – Desenvolvimento da Parte Experimental	43
3.1) Considerações Iniciais	43
3.2) Montagem do Reator Adiabático	43
3.2.1) Detalhamento de Construção do Reator	43
3.2.2) Malha de Controle da Temperatura do Reator	46
3.2.3) Avaliação da Adiabaticidade do Reator	48
3.3) Descrição das Unidades Piloto e Industrial	50
3.4) Caracterização Físico-química das Cargas e dos Produtos	55
3.5) Levantamento dos Dados Experimentais em Unidade Piloto	57
3.5.1) Procedimentos com o Catalisador	57
3.5.1.1) Descrição do Carregamento do Catalisador	57
3.5.1.2) Descrição da Sulfetação do Catalisador	57
3.5.1.3) Descrição da Estabilização do Catalisador	58
3.5.2) Estabilização dos Testes em Unidade Piloto	58
3.5.3) Testes Isotérmicos da Corrida CI-1	59
3.5.4) Testes Adiabáticos da Corrida CA-1	61
3.5.5) Testes Adiabáticos da Corrida CA-2	62
Capítulo 4 – Modelagem do Reator	64
4.1) Considerações Iniciais	64
4.2) Cálculo das Conversões e do Consumo de Hidrogênio	65
4.3) Modelo Cinético Proposto	66
4.4) Modelagem do Reator	67
4.4.1) Determinação da Entalpia dos Pseudocomponentes	67
4.4.2) Metodologia de Cálculo das Propriedades Termodinâmicas	67
4.4.3) Determinação do Coeficiente de Fugacidade (Φ)	71
4.4.4) Determinação da Entalpia de Reação	71
4.4.5) Determinação da Entalpia dos Pseudo-componentes	75
4.4.6) Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor	76
4.4.7) Cálculo do Reator Adiabático Simplificado	78
4.4.8) Cálculo do Reator Adiabático Rigoroso	81

Capítulo 5 – Resultados e Discussões	86
5.1) Resultados da Modelagem Cinética	86
5.2) Resultados da Corrida Adiabática CA-1	94
5.3) Resultados da Corrida Adiabática CA-2	101
5.4) Comparação entre Unidades Piloto e Industrial	105
Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões	114
Referências Bibliográficas	116
Anexo A - Simulação Dinâmica do Reator Pseudo-adiabático	124
A.1) Considerações Iniciais	124
A.2) Descrição do Modelo Dinâmico	124
A.3) Estudo da Estabilidade da Malha de Controle	130
Anexo B - Tabelas	135
Anexo C – Deduções de Equações	147
C.1- Balanço de Material no Reator	147
C.2- Balanço de Energia no Reator	149
C.3- Modelo Matemático para o Reator Adiabático	152

Índice de Figuras

Figura 2.1	Difusão dos reagentes e produtos no catalisador	23
Figura 2.2	Modos de Aquecimento Isotérmico e Pseudo-adiabático	40
Figura 3.1	Diagrama do Reator e das Resistências	44
Figura 3.2	Detalhe do Conjunto Reator e Resistência	45
Figura 3.3	Malha de Controle da Temperatura da Região Pseudo-adiabática	47
Figura 3.4	Diagrama de Controle Completo das Resistências	47
Figura 3.5	Fluxograma da Unidade Piloto de HDT	51
Figura 3.6	Fluxograma Simplificado da Unidade Industrial	52
Figura 3.7	Desenho Esquemático do Reator Industrial	55
Figura 4.1	Algoritmo para Cálculo de Equilíbrio Líquido-Vapor	77
Figura 4.2	Cálculo do Reator Adiabático Simplificado	80
Figura 4.3	Cálculo do Reator Adiabático Rigoroso	83
Figura 4.4	Cálculo do Reator Adiabático Industrial	85
Figura 5.1	Variação do Teor de Enxofre com a Temperatura – Baixa Pressão	88
Figura 5.2	Variação do Teor de Enxofre com a Temperatura – Alta Pressão	88
Figura 5.3	Variação do Teor de Enxofre com a Pressão	88
Figura 5.4	Variação do Teor de Nitrogênio com a Temperatura – Baixa Pressão	89
Figura 5.5	Variação do Teor de Nitrogênio com a Temperatura – Alta Pressão	89
Figura 5.6	Variação do Teor de Nitrogênio com a Pressão	89
Figura 5.7	Variação do Carbono Aromático com a Temperatura Baixa Pressão	90
Figura 5.8	Variação do Carbono Aromático com a Temperatura Alta Pressão	90

Figura 5.9	Qualidade de Ajuste do Modelo de HDS	91
Figura 5.10	Qualidade de Ajuste do Modelo de HDN	91
Figura 5.11	Qualidade de Ajuste do Modelo de HDA	92
Figura 5.12	Perfil de Temperatura ao Longo do Reator – Ajuste Polinomial	96
Figura 5.13	Perfil de Temperatura ao Longo do Reator – Ajuste Rigoroso	99
Figura 5.14	Perfil de Conversões ao Longo do Leito Catalítico	100
Figura 5.15	Perfil de Variáveis Importantes Longo do Leito Catalítico	101
Figura 5.16	Perfil de Temperatura ao Longo do Reator – Ajuste Rigoroso	104
Figura 5.17	Perfil de Temperatura Calculado e Experimental Industrial	111
Figura 5.18	Evolução das Conversões ao Longo do Reator Industrial	112
Figura 5.19	Perfil de Variáveis Importantes Longo do Leito Catalítico Industrial	113
Figura A.1	Variação de Temperaturas para $T_{er}=604K$	132
Figura A.2	Variação de Temperaturas para $T_{er}=583K$	133
Figura A.3	Variação de Temperaturas para $T_{er}=613K$	133
Figura A.4	Perfis de Temperatura Finais das Simulações	134
Figura C.1	Elemento finito ΔZ	150

Índice de Tabelas

Tabela 2.1	Faixa Típica de Operação das Unidades de Hidrogenação	8
Tabela 2.2	Faixa de Severidade do Processo de HDR para Correntes de Petróleo	10
Tabela 2.3	Principais Efeitos das Variáveis do Processo de HDR	11
Tabela 2.4	Composição Típica dos Catalisadores de Hidrotratamento	16
Tabela 2.5	Atividade Relativa dos Catalisadores de Hidrotratamento	16
Tabela 2.6	Parâmetros Cinéticos Para Equações do Tipo Lei das Potências	19
Tabela 2.7	Entalpia de Reação para Reações de HDR ΔH_r (kJ/mol)	20
Tabela 2.8	Resistências Relativas ao Transporte de Massa no Reator	28
Tabela 2.9	Dimensões Relativas dos Reatores	29
Tabela 2.10	Efeito do Diâmetro da Partícula do Catalisador na Taxa de Reação de HDS	33
Tabela 2.11	Determinação de B_o e P_e para Fluxo Ascendente	34
Tabela 2.12	Determinação da Saturação para Fluxo Ascendente	35
Tabela 3.1	Relação das Dimensões de uma Resistência de Aquecimento	46
Tabela 3.2	Técnicas Analíticas Empregadas no Estudo	56
Tabela 3.3	Planejamento Experimental (CCD) da Corrida CI-1	60
Tabela 3.4	Programação Experimental Realizada na Corrida CI-1	60
Tabela 3.5	Programação Experimental Realizada na Corrida CA-1	62
Tabela 3.6	Programação Experimental Realizada na Corrida CA-2	63
Tabela 4.1	Estequiometria das Reações de HDT	65
Tabela 4.2	Propriedades dos Compostos Puros	68
Tabela 4.3	Análises da Corrente	68
Tabela 4.4	Reações Consideradas no Estudo	72
Tabela 4.5	Calores de Reação Médios e Desvios Calculados.	74
Tabela 5.1	Análise Estatística dos Testes de Repetição	87
Tabela 5.2	Principais Resultados da Estimação dos Parâmetros	94
Tabela 5.3	Parâmetros Cinéticos da Equação de Arrhenius	93
Tabela 5.4	Corrida CA-1: Análise da Adiabaticidade e do Comprimento Mínimo	95

Tabela 5.5	Conversões Experimentais e Calculadas para a Corrida CA-1 Simulação Simplificada	96
Tabela 5.6	Parâmetros do modelo de HDA - Corrida CI-1 e Corrida CA-1	97
Tabela 5.7	Energia liberada Pelas Reações de HO	98
Tabela 5.8	Conversões Experimentais e Calculadas para a Corrida CA-1 Simulação Rigorosa	99
Tabela 5.9	Calores de Reação Determinados para a Corrida CA-1	100
Tabela 5.10	Corrida CA-2: Análise da Adiabaticidade e do Comprimento Mínimo	102
Tabela 5.11	Parâmetros dos Cinéticos - Corrida CI-1 e Corrida CA-2	103
Tabela 5.12	Conversões Experimentais e Calculadas para a Corrida CA-2 Simulação Rigorosa	104
Tabela 5.13	Calores de Reação Determinados Para a Corrida CA-2	105
Tabela 5.14	Perfil de Temperatura e Condições Operacionais do Teste Industrial	106
Tabela 5.15	Análise Cromatográfica das Correntes Gasosas	107
Tabela 5.16	Análise Físico-Química da Carga e do Produto do Teste Industrial	108
Tabela 5.17	Rendimento de Gases Leves e Conversões das Reações	109
Tabela 5.18	Consumo Específico de Hidrogênio	110
Tabela 5.19	Conversões Calculadas e Experimentais para o Teste Industrial	111
Tabela A.1	Dados de Utilizados para a Simulação	131
Tabela B.1	Posicionamento dos Termopares e Zonas de Aquecimento - Corrida CA-1	135
Tabela B.2	Variáveis Operacionais da Corrida Adiabática CA-1	136
Tabela B.4	Posicionamento dos Termopares e Zonas de Aquecimento - Corrida CA-2	138
Tabela B.5	Variáveis Operacionais da Corrida CA-2	139
Tabela B.6	Resultados Analíticos da Carga e dos Produtos dos Testes da Corrida CA-2	140
Tabela B.7	Propriedades dos Pseudo-Componentes da Carga 1 e Carga 2	141
Tabela B.8	Calculo do Calor de Reação em Várias Condições de T e P	142

Tabela B.9	Resultados dos Balanços de Materiais dos Testes da Corrida CI-1 – Isotérmica(1ª Parte)	143
Tabela B.10	Resultados dos Balanços de Materiais dos Testes da Corrida CI-1 – Isotérmica(2ª Parte)	144
Tabela B.11	Resultados dos Balanços Materiais dos Testes da Corrida CA-1	145
Tabela B.12	Resultados dos Balanços Materiais dos Testes da Corrida CA-2	146

Nomenclatura

A	Área radial interna do reator (m^2).
A_w	Área radial da parede do reator ($\pi \cdot (d_i^2 - d_r^2) \cdot 4^{-1}$) (m^2).
a_i	Área interfacial por volume de leito ($m^2 \cdot m^3$).
a_c	Área da superfície externa do catalisador ($m^2 \cdot kg$).
a_s	Área específica do catalisador ($m^2 \cdot kg$).
Car	Concentração de carbono aromático ($mol \cdot m^3$).
C_i	Concentração do componente i onde i pode representar enxofre e nitrogênio ($mol \cdot m^{-3}$).
C_{ig}	Concentração do composto i na fase gasosa ($mol \cdot m^{-3}$).
C_{igi}	Concentração do composto i na interface gasosa ($mol \cdot m^{-3}$).
C_{ili}	Concentração do composto i na interface líquida ($mol \cdot m^{-3}$).
C_{il}	Concentração do composto i na fase líquida ($mol \cdot m^{-3}$).
C_{i0}	Concentração do enxofre e nitrogênio na carga ($mol \cdot m^{-3}$).
C_{is}	Concentração do composto i na interface líquida-sólido ($mol \cdot m^{-3}$).
C_{nf0}	Concentração de carbonos naftênicos na carga ($mol \cdot m^{-3}$).
Car_0	Concentração de carbonos aromáticos na carga ($mol \cdot m^{-3}$).
C_p	Calor específico global das fases fluídas ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$).
C_{p_a}	Calor específico do material da parede do reator ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$).
$C_{p_{al}}$	Calor específico do alumínio ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$).
C_{p_c}	Calor específico do catalisador ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$).
C_{p_l}	Calor específico da fase líquida ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$).
$C_{p_{li}}$	Calor específico do composto i na fase líquida ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$).
$C_{p_i^{gi}}$	Calor específico do composto i como gás ideal ($kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$).
D_{ax}	Difusividade axial ($m^2 \cdot s^{-1}$).
D_i	Coefficiente de difusão do componente i ($m^2 \cdot s^{-1}$).
D_{ke}	Difusividade devido aos poros do catalisador (Knudsen) ($m^2 \cdot s^{-1}$).
D_e	Coefficiente de difusão combinado ($m^2 \cdot s^{-1}$).
D_{ef}	Coefficiente de difusão efetivo ($m^2 \cdot s^{-1}$).
df	Diâmetro externo da fornalha (m).
dfi	Diâmetro externo da resistência (m).
di	Diâmetro externo do isolamento (m).
dr	Diâmetro interno do reator (m).

d_r	Diâmetro externo do reator (m).
$d_p = \sqrt{(d_s \cdot L_s + d_s^2/2)}$	Diâmetro equivalente da partícula (m).
d_s	Diâmetro da partícula (m).
$d_{15/4}$	Densidade a temperatura de 15°C com temperatura de referencia de 4°C.
$d_{20/4}$	Densidade a temperatura de 20°C com temperatura de referencia de 4°C.
DTR	Distribuição do tempo de residência.
ΔH_r	Entalpia de reação total ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
ΔH_{ri}	Entalpia de reação por componente ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
ΔH_{rt}	Energia total liberada (kJ).
$\Delta H_{\text{vap}}^{\text{Tb}}$	Entalpia normal de vaporização ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
$\Delta H_{r\text{HO}}$	Entalpia normal de reação das olefinas ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
E_i	Energia de ativação (J/mol) onde i representa as reações de HDS e HDN.
E_i^*	Energia de ativação reparametrizada.
E_{ar}, E_{nr}	Energias de ativação (J/mol) para HDA reação direta e reversa de HDA respectivamente.
f_i^g, f_i^l	Fugacidade do composto i na fase gasosa e líquida respectivamente.
H_e	Constante de Henry.
$H_i^{\text{T,P}}$	Entalpia do componente i a T e P ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
h_w	Coefficiente global de transferência de calor ($\text{kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$).
H_t	Entalpia total da corrente ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
H_r	Energia liberada para pela reação ($\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$).
H_f	Entalpia de formação ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).
I	Corrente elétrica (A).
IR	Índice de refração.
$K_T, K_{\text{H}_2\text{S}}$	Representam as constantes de adsorção do tiofeno e do sulfeto de hidrogênio respectivamente (bar^{-1}).
k_g	Coefficiente de transferência de massa da fase gasosa ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).
k_l	Coefficiente de transferência de massa da fase líquida ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).
K_{eff}	Condutividade térmica efetiva ($\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

k_{it}	Taxa intrínseca ($m^3 \cdot m_{\text{catalisador}}^{-2} \cdot s^{-1}$).
k_c	Coefficiente de transferência de massa da fase líquida-sólida ($m \cdot s^{-1}$)
k_{oi}	Constante da taxa HDS e HDN ($\text{mol}^{(1-m)} \cdot m^{3 \times (m-1)} \cdot \text{bar}^{(-n)} \cdot \text{kg}_{\text{catalisador}}^{-1} \cdot s^{-1}$).
k_{oi}^*	Constante da taxa reparametrizada para HDS e HDN.
k_{oar}	Constante da taxa HDA ($\text{mol}^{(1-m)} \cdot m^{3 \times (m-1)} \cdot \text{bar}^{(-n)} \cdot \text{kg}_{\text{catalisador}}^{-1} \cdot s^{-1}$).
k_{oar}^*	Constante da taxa para aromáticos reparametrizada.
k_{onf}	Constante da taxa HDA reversível ($\text{mol}^{(1-m)} \cdot m^{3 \times (m-1)} \cdot \text{bar}^{(-n)} \cdot \text{kg}_{\text{catalisador}}^{-1} \cdot s^{-1}$).
k_{onf}^*	Constante da taxa de HDA reversível reparametrizada.
K_{is}	Condutividade térmica do isolante térmico ($\text{kW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
K_w	Condutividade térmica da parede do reator ($\text{kW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
K_z	Condutividade térmica do leito ($\text{kW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).
K_i	Constante de equilíbrio de fase.
L	Comprimento do leito catalítico (m).
L_s	Comprimento da partícula (m).
L_z	Comprimento da resistência (m).
M	Massa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
M_c	Massa de catalisador carregado (kg).
m_i	Ordem de reação da HDS e HDN.
M_r	Massa da resistência (kg).
n_i	Ordem de reação de hidrogênio para reações HDN e HDA.
P	Pressão total (bar).
P_c	Pressão crítica (bar).
P_M	Massa molecular ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
P_{PH_2}	Pressão parcial de hidrogênio (bar).
P_w	Taxa de energia trocada entre a resistência e o reator (W).
P_{we}	Taxa de energia fornecida pela resistência (kW).
P_{wr}	Taxa de energia total gerada pelas reações (kW).
Q_{VI}	Vazão volumétrica da fase líquida ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).
Q_M	Vazão molar total ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$).
Q_m	Vazão mássica total ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$).

R	Constante dos gases ideais $8,314 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$.
Re	Resistência elétrica (ohms)
r_i	Taxa de reação do composto $i \text{ (mol} \times \text{kg}_{\text{catalisador}}^{-1} \times \text{s}^{-1})$ onde i representa as reações de HDS, HDN, HDA e HO.
sp	Valor de referência do controlador
t	Tempo (s).
T^*	Temperatura reparametrizada (K).
T	Temperatura interior do reator (K).
T_a	Temperatura da parede do reator (K).
T_{amb}	Temperatura ambiente (K).
T_b	Temperatura normal de ebulição (K).
T_c	Temperatura crítica (K).
T_f	Temperatura de saída do leito catalítico (K).
T_o	Temperatura inicial (K).
T_{re}	Temperatura da resistência (K).
T_{ref}	Temperatura de referência (K)
U_{gs}, U_{ls}	Velocidade linear do gás e líquido respectivamente (razão da vazão volumétrica pela área radial interna do reator $\text{(m.s}^{-1})$).
U_g, U_l	Velocidade intersticial gás e líquido respectivamente $\text{(m.s}^{-1})$.
V	Voltagem (volts).
V_c	Volume crítico $\text{(m}^3.\text{mol}^{-1})$.
w	Fator acêntrico.
x_c	Fração acumulada (mol, volume ou massa).
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida.
Xar	Conversão de carbono aromático.
X_i	Conversão de enxofre e nitrogênio.
X_{ie}	Conversão experimental (S, N e carbono aromático).
y_i	Fração molar do componente i na fase líquida.
Z	Dimensão axial (m).

Letras Gregas

α	Fator de correção de desempenho.
β	Função de geração de energia.
ε	Porosidade do leito.
ε_p	Porosidade da partícula.
γ	Número de Arrhenius.
η	Fator de efetividade.
μ	Viscosidade do líquido ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
v_i	Coefficiente estequiométrico do composto i.
ρ_b	Massa específica do leito catalítico (kg.m^{-3}).
ρ_p	Massa específica da partícula (kg.m^{-3}).
ρ_a	Massa específica do material da parede do reator (kg.m^{-3}).
ρ_l	Massa específica do efluente líquido (kg.m^{-3}).
τ	Tortuosidade dos poros.
φ	Módulo de Thiele.
Φ_i^g, Φ_i^l	Coefficiente de fugacidade de i da fase vapor e líquido.

Números Adimensionais

$Bo = dp \cdot U_{ls} \cdot D_{ax}^{-1}$	Bodenstein
$\Delta_{ad,ap}$	Adiabaticidade axial.
$\Delta_{ad,r}$	Adiabaticidade radial.
$\Delta_{ad,rmax}$	Adiabaticidade radial máxima.
$Re_l = U_l \cdot \rho_l \cdot dp \cdot \mu^{-1}$	Reynolds
$Pe = L \cdot U_{ls} \cdot D_{ax}^{-1}$	Peclet

Acrônimos

DTR	Distribuição do tempo de residência.
Fob	Função objetivo.
LHSV	Velocidade espacial volumétrica.
Nfra	Número de segmentos do leito catalítico.
WABT	Temperatura média ponderada.
WHSV	Velocidade espacial mássica.

Capítulo 1 – Introdução

1.1) Motivação do Trabalho

Proteger o meio ambiente tem sido um importante objetivo da sociedade no sentido de preservar os recursos naturais para as gerações futuras. A fonte poluidora que tem causado maior impacto é a queima de combustíveis fósseis, que é responsável diretamente pela emissão diária de milhares de toneladas de CO, SO₂ e NO_x na atmosfera. Esses contaminantes são responsáveis, dentre outros danos, pela formação de chuva ácida que devasta grandes áreas de florestas, principalmente na Europa e EUA. Por isso, os países mais desenvolvidos vêm liderando os esforços para mitigar esse problema.

Os Estados Unidos da América, que em 1990 promulgaram uma lei considerada como um dos marcos da consciência ambiental, a *Clean Air Act Amendments*, estabelecendo metas para as emissões dos poluentes já mencionados. Essas medidas restritivas foram imediatamente acompanhadas por medidas equivalentes, tanto pelo Japão quanto pela União Européia, e gradativamente vêm alterando as legislações nos países em fase de desenvolvimento.

As medidas adotadas foram impulsionadas pelo clamor da população, alertada pelas avaliações feitas principalmente pela *USA-Environmental Protection Agency* (2001), que relaciona esses poluentes a vários problemas. Dentre esses, destaca-se a formação de névoa, já que a visibilidade de algumas regiões da costa oeste americana foi reduzida de 144 para apenas 20km. Poluentes como NO_x e SO₂ reagem com gases da atmosfera e formam gases tóxicos, que têm efeito devastador sobre a saúde da população, incluindo aumento dos casos de asma, doenças coronárias, doenças pulmonares e até mesmo aumento de casos de nascimento de crianças prematuras (EPA, 2001). A poluição dos efluentes hídricos também é grande, pois as chuvas ácidas causam acidificação dos mananciais superficiais, além de remoção de nutrientes do solo, reduzindo a produção agrícola.

Para fazer frente a essa situação, foi imposta à indústria de refino de petróleo uma série de especificações restritivas, que estabelecem o teor máximo desses contaminantes no produto final. Também foram restringidas as emissões produzidas pelas instalações industriais, porque a fonte de energia utilizada é quase sempre óleo combustível; ou seja, produto líquido pesado que não sofre nenhum tipo de tratamento

para a remoção de contaminantes. Essas dificuldades obrigaram os refinadores a processarem petróleos com menores conteúdos de enxofre, o que encareceu os petróleos leves e os combustíveis automotivos como um todo. Entretanto, o aumento dos preços dos óleos leves favoreceu o investimento em tecnologia de refino para petróleos mais pesados.

A resposta tecnológica para esse problema mencionado foi impulsionar as tecnologias de hidrorrefino (hidrotratamento e hidrocrackeamento), que são os processos nos quais frações de petróleo reagem na presença de hidrogênio e de um catalisador composto de sulfetos de metal de transição. O propósito dos processos de hidrotratamento é eliminar heteroátomos por meio de reações de hidrogenólise. Em condições de maior severidade tais como maior pressão de hidrogênio e na presença de catalisadores mais ativos, o propósito é também promover as reações de hidrogenação de anéis aromáticos policíclicos (HDA). Na eliminação de heteroátomos de enxofre e nitrogênio, as reações de Hidrossulfurização (HDS) e de Hidrodesnitrogenação (HDN) ocorrem concomitantemente com a hidrogenação de outros compostos mais reativos, como hidrogenação dos oxigenados (HDO) e saturação de olefinas (HO). Uma das tecnologias de hidrorrefino que também se desenvolveu foi o processo de hidrocrackeamento (HCC), que utiliza catalisadores mais ácidos, permitindo a conversão de frações de maior ponto de ebulição em combustíveis automotivos, principalmente quando se processam petróleos mais pesados.

Atualmente a capacidade de hidrorrefino instalada no mundo é bastante expressiva, de acordo com o levantamento anual feito pela *Oil&Gas Journal Data Book* (Pennwell, 2006). Em 2005 estavam operando no mundo 662 refinarias com capacidade instalada para processamento anual de $2,1 \times 10^9$ toneladas de óleo em unidades de HDT e $2,3 \times 10^8$ toneladas de óleo em unidades de HCC.

Os processos de hidrotratamento, para cargas de diesel e mais pesadas, são classificados como multifásicos. As unidades industriais são constituídas por um ou mais leitos catalíticos verticais operando em série. A carga de óleo e o hidrogênio entram pela parte superior do reator, que contém um leito de catalisador particulado. De acordo com Sie e Krishna (1998), os reatores de hidrorrefino, conhecidos como reatores de leito gotejante, pertencem à categoria de processos onde os fundamentos de engenharia, tanto físicos quanto mecânicos, são bem conhecidos e os aspectos para aumento de escala estão bem estabelecidos. Esse amplo conhecimento permite focar os estudos apenas nos aspectos químicos do processo, objetivando o desenvolvimento de

novos catalisadores ou processamento de novas cargas. Portanto, em muitos casos, informações confiáveis sobre o desempenho e a condição ótima de operação obtidas em unidades em escala de laboratório podem ser suficientes para projetar uma unidade industrial (Sie e Krishna, 1998).

No caso específico das aplicações em processo de hidrotreatamento, os estudos em laboratório são voltados para prover informações sobre a atividade e seletividade de novos catalisadores, sobre o impacto da utilização de cargas alternativas e sobre como as condições operacionais afetam a conversão e a seletividade. Esses estudos têm como objetivo o projeto de novas unidades e a melhoria das unidades já existentes.

A grande quantidade de conhecimento publicado sobre os processos de hidrorrefino e sobre os aspectos hidrodinâmicos dos reatores de leito gotejante tem como característica comum o fato das informações terem sido geradas de forma isotérmica, tanto em escala piloto quanto de laboratório (Al-Dahhan *et al.*, 1997). No entanto Rostrup-Nielsen *et al.* (1986) apontam a necessidade de desenvolver testes em condições adiabáticas, principalmente para os estudos sobre desativação catalítica, já que o perfil real de temperatura numa unidade industrial é função do tipo de desativação sofrida pelo catalisador. Assim se o catalisador for desativado por sinterização da fase ativa ou por envenenamento, devido à presença de contaminantes na carga, os reatores apresentarão perfis de temperaturas ao longo do reator distintos entre si. Os autores também discutiram os vários aspectos relacionados ao projeto de um reator piloto que pudesse operar de forma pseudo-adiabática.

Outro estudo importante que aborda as questões técnicas do projeto de um reator pseudo-adiabático foi apresentado por Anderson e Sapre (1989), que empregaram esse tipo de reator para o desenvolvimento dos processos de desparafinação catalítica de destilados e lubrificantes. Os autores apresentam uma série de estudos de casos referentes às aplicações gerais do reator piloto pseudo-adiabático. Porém, não são mencionados aspectos específicos do emprego dessa ferramenta para o estudo do processo de hidrorrefino.

Verifica-se que existe muito pouca informação disponível na literatura sobre os problemas de projeto e montagem de reatores pseudo-adiabáticos. Dessa forma, a principal motivação desse trabalho é desenvolver um reator pseudo-adiabático em escala piloto, de forma a tornar possível a análise do desempenho e projeto de unidades reais de hidrotreatamento, que operam em condições adiabáticas.

1.2) Principais Objetivos e Organização do Trabalho.

O principal objetivo desse trabalho é projetar, montar e operar um reator pseudo-adiabático, de forma que fique demonstrado em escala piloto que é factível operar um processo, de forma adiabática, em condições similares às usadas em processos industriais. Outro objetivo perseguido é aplicar essa ferramenta no desenvolvimento do processo de hidrorrefino, para permitir o ajuste de modelos matemáticos utilizados em projeto, usando para isso dados experimentais obtidos de forma comparável ao reator industrial. As informações geradas podem permitir a otimização do projeto do reator industrial de hidrorrefino, possibilitando que a divisão dos leitos nas unidades que possuem mais de um leito catalítico em série possa ser feita para minimizar o volume total de catalisador e incrementar a economia do projeto.

Para alcançar esses objetivos, o trabalho foi dividido em capítulos. No Capítulo 2, é feita uma revisão dos trabalhos publicados na literatura, são apresentados os conceitos fundamentais do hidroprocessamento e é caracterizada a importância das variáveis operacionais. São também abordados os fenômenos que afetam o desempenho do catalisador em uma unidade piloto, fenômenos estes que podem dificultar a extrapolação dos resultados para a escala industrial. As questões básicas de projeto de um reator pseudo-adiabático são delineadas, de forma a balizar o projeto do reator piloto.

As questões básicas de projeto do reator pseudo-adiabático são abordadas no Capítulo 3. Também é apresentada nesse capítulo a programação experimental dos testes isotérmicos, denominada corrida CI-1, onde foi utilizada carga de diesel e que permitiu o ajuste dos parâmetros dos modelos cinéticos para as reações de HDS, HDN e HDA. Esses modelos são depois utilizados para a modelagem matemática do sistema pseudo-adiabático. São descritas ainda duas corridas, utilizando o reator adiabático com duas cargas distintas. A primeira corrida foi feita com a mesma carga da corrida CI-1, denominada corrida CA-1, que possibilitou a determinação do calor das reações de HDS e HDA. A segunda corrida, denominada de CA-2, utilizou uma carga de diesel diferente das anteriores, empregada também em um teste industrial, o que permitiu fazer um estudo comparativo do desempenho da unidade piloto. Um ponto a ser destacado é que o catalisador utilizado em todas as corridas, incluindo o utilizado da unidade industrial, foi o mesmo catalisador comercial de Ni-Mo sobre γ -alumina.

Após a execução das várias corridas, tornou-se necessário desenvolver programas que permitissem ajustar os parâmetros dos modelos reacionais utilizados nas simulações dos reatores piloto pseudo-adiabático e industrial. Por isso, no Capítulo 4 são apresentadas as metodologias para cálculo das propriedades termodinâmicas das correntes de destilados utilizadas. Também estão apresentados os fluxogramas dos programas desenvolvidos para simular os reatores piloto pseudo-adiabático e industrial.

No Capítulo 5 são analisadas as questões referentes aos resultados obtidos em piloto e no teste industrial. Primeiramente é feita uma análise de consistência dos resultados da corrida CI-1 e são ajustados os parâmetros do modelo cinético isotérmico, que foi posteriormente utilizado para determinação dos calores de reação de HDS e HDA na corrida CA-1. O modelo cinético e os calores de reação empregados na corrida CA-1 foram utilizados na corrida CA-2; contudo, alguns parâmetros tiveram que ser ajustados novamente devido à utilização de uma nova carga de teste. Os resultados obtidos com a corrida CA-2 permitiram simular o desempenho de uma unidade industrial e determinar o perfil de temperatura, além de permitir estimar o parâmetro de desativação do catalisador da unidade industrial. Finalmente, no Capítulo 6 apresentam-se as principais conclusões obtidas e algumas sugestões para trabalhos posteriores.

Esse trabalho foi desenvolvido no CENPES-Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez, da Petrobrás e no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos do Programa de Engenharia Química da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Esse trabalho se insere na linha genérica de investigação de modelos cinéticos e desenvolvimento de técnicas de estimação de parâmetros.

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

2.1) Descrição do Processo de HDR

O processo de Hidrorrefino (HDR), também conhecido como Hidroprocessamento, consiste na mistura de frações de petróleo com hidrogênio na presença de um catalisador sob condições de pressão e temperatura elevadas, para promover a transformação química do óleo. O processo de HDR permite um melhor aproveitamento de cargas pesadas, melhoria da qualidade do produto e proteção ambiental, através de remoção de poluentes potenciais como enxofre e nitrogênio. Esse processo vem ganhando importância no mundo inteiro e principalmente no Brasil. Porém o investimento necessário, para a construção de uma unidade industrial, é elevado por vários motivos destacando-se o consumo de catalisador, as condições severas de operação e o consumo de hidrogênio, que é um insumo de alto custo, mas as vantagens alcançadas com essa tecnologia de refino superam em muito os custos operacionais, compensando o elevado investimento.

As unidades de hidrogenação são classificadas genericamente na literatura de acordo com a sua finalidade como unidades de Hidrotratamento (HDT) e unidades de Hidrocraqueamento (HC). As cargas típicas das unidades de Hidrotratamento (HDT) variam desde a faixa da nafta até de gasóleo pesado de vácuo. Essas unidades, quando empregadas em esquemas de refino mais complexos como pré-tratamento, têm como finalidade melhorar as propriedades da carga, eliminando os contaminantes dos processos subsequentes. O produto da unidade tem essencialmente a mesma faixa de destilação da carga, embora possa existir a produção secundária de produtos mais leves por hidrocraqueamento (Hydrocarbon, 1995).

As unidades de Hidrocraqueamento (HC) têm como objetivo produzir frações mais leves do que a carga, melhorando a qualidade da fração não convertida. As primeiras unidades de Hidrocraqueamento construídas foram as de Hidrocraqueamento de Alta Severidade (HCC), buscando aumentar a produção de nafta (utilizando catalisador zeolítico) e diesel (utilizando catalisador zeolítico e/ou amorfo). Posteriormente, surgiram as unidades de Hidrocraqueamento Brando (MHC), que usam condições operacionais menos severas, resultando em pequena produção de diesel e gerando uma corrente de GOP hidrogenado, que é carga de unidade de Craqueamento

Catalítico Fluido (FCC). As cargas típicas de HC ficam na faixa de gasóleo pesado de vácuo e resíduo.

A classificação dos processos de HDR quanto aos seus objetivos é, algumas vezes, difícil de ser utilizada para uma determinada unidade de hidrogenação, porque as fronteiras de cada um desses grupos se sobrepõem (Hydrocarbon, 1995). Desta forma, a conversão da unidade pode ser usada para tornar essa tarefa mais fácil. A conversão de uma unidade pode ser definida como o percentual da parcela da carga com ponto de ebulição verdadeiro (PEV) acima de 380°C que é craqueada a frações mais leves. Aplicando-se o conceito de conversão, considera-se que para conversões inferiores a 20% as unidades podem ser classificadas como de Hidrotratamento. Se as conversões variam de 20% a 50%, tem-se o processo de Hidrocraqueamento Brando (MHC). Se as conversões são superiores a 50%, classifica-se o processo como de Hidrocraqueamento de Severo (HCC) ou Hidroconversão.

A severidade da unidade é função de três parâmetros operacionais do reator: a temperatura média de operação, a pressão parcial de hidrogênio e a velocidade espacial. Quanto maiores a temperatura e a pressão parcial de hidrogênio e quanto menor a velocidade espacial, maior será a severidade de operação. Restrições cinéticas determinam o limite inferior para a temperatura, enquanto restrições metalúrgicas, possíveis danos ao catalisador e limitações termodinâmicas resultantes da reversibilidade das reações de hidrogenação impõem um limite superior de temperatura.

As reações que ocorrem nos processos de hidrorrefino podem ser classificadas de acordo com suas funções específicas da seguinte forma: Hidrodesmetalização (HDM); Hidrogenação de aromáticos (HA) e de aromáticos polinucleares (HPA); Hidrodesnitrogenação (HDN); Hidrodessulfurização (HDS); Hidrogenação de olefinas (HO); Hidrodesoxigenação (HDO); Hidroisomerização (HI) e Hidrocraqueamento de alta severidade (HCC). As conversões de cada uma das reações mencionadas dependem da severidade da unidade e do catalisador utilizado no processo. Descrevem-se a seguir as reações a que são normalmente submetidas algumas das principais correntes produzidas em refinarias do mundo inteiro.

Os processos de hidrorrefino englobam o processamento de uma grande variedade de frações do petróleo, visando a obter um produto mais adequado para a finalidade a que se destina. Estas cargas incluem derivados leves (como naftas), derivados médios (como querosene de aviação), gasóleos leves e lubrificantes, além de

derivados pesados da faixa de gasóleos pesados e resíduos. A Tabela 2.1 apresenta a faixa típica de operação das diversas unidades de hidrorrefino existentes.

Tabela 2.1						
Faixa Típica de Operação das Unidades de Hidrogenação						
Unidade	Conversão (%v)	Temperatura (K)	Pressão (bar)	Velocidade Espacial (h ⁻¹)	Consumo de H ₂ (Nm ³ /m ³)	Catalisador Típico
Hidrotratamento	<20	533-673	34-69	2-5	36-89	Co-Mo ou Ni-Mo em Al ₂ O ₃
Hidrocraqueamento Brando (MHC)	20-50	673-698	55-83	0,5-1,0	89-267	Ni-Mo em Al ₂ O ₃
Hidrocraqueamento Severo (HCC)	>50	698-753	121-172	1,0-1,5	178-445	Pt ou Pd em SiO/Al ₂ O ₃ ou Zeólita
Hidroconversão	50-95	673-728	103-241	0,1-1,0	89-267	Co-Mo ou Ni-Mo em Al ₂ O ₃ (*) FeS ou MoS em carbono (**)

(*) leito expandido (**) leito de lama

Fonte: (Hydrocarbon, 2000)

As naftas usadas como carga de reforma catalítica passam por um pré-tratamento, cujo objetivo é a remoção de enxofre, nitrogênio e metais. Compostos metálicos envenenam os catalisadores de metal nobre reduzido (Pt ou Pd) usados no processo de reforma catalítica, os quais são mais caros que os catalisadores de HDT convencional. Por outro lado, a nafta de coque precisa de condições operacionais mais severas para remoção de enxofre e nitrogênio, bem como para hidrogenação de olefinas e diolefinas, uma vez que estes contaminantes estão presentes em grande quantidade nessa corrente.

Na rota de produção de lubrificantes via hidrocessamento, usa-se o gasóleo pesado de vácuo como carga da unidade, onde ocorrem reações de remoção de enxofre e nitrogênio, hidrogenação de aromáticos e hidrocraqueamento. O processo de hidrotratamento também pode ser usado diretamente para correntes da faixa de destilação dos lubrificantes, com o objetivo básico de remover enxofre (processo de

hidroacabamento final - HDF), ou com um propósito mais amplo, quando a hidrogenação de aromáticos e a remoção de nitrogênio e enxofre são igualmente importantes.

A nafta de FCC deve ser tratada para remoção de enxofre com mínima hidrogenação de olefinas, já que esses últimos compostos aumentam a qualidade da ignição da gasolina (octanagem). A nafta de pirólise, empregada para produção de benzeno, tolueno e xileno (BTX), deve ser tratada inicialmente para remoção de diolefinas, em um reator em fase líquida. Posteriormente deve ser feita a remoção das olefinas e dos compostos de enxofre em um reator em fase gasosa.

O querosene de aviação é tratado para conferir ao produto maior estabilidade à oxidação, adequação do ponto de fuligem e redução do teor de enxofre. Neste caso, as especificações quanto à estabilidade à oxidação e ao ponto de fuligem estão ligadas a menores teores de nitrogênio e aromáticos, respectivamente.

A redução do teor de enxofre é o principal objetivo do tratamento das correntes de gasóleos atmosféricos leves e pesados, também chamados de diesel leve (DL) e diesel pesado (DP). O gasóleo leve de destilação a vácuo (GOL), que também pode ser incorporado ao *pool* de diesel, também deve ser tratado para remoção de S. Esta corrente possui um teor mais alto de compostos organo-nitrogenados e aromáticos polinucleares do que as correntes anteriormente descritas. Desta forma, a hidrogenação de aromáticos polinucleares e a remoção de nitrogênio são importantes para especificação do diesel.

As correntes de gasóleo leve de coqueamento retardado e óleo leve de reciclo (LCO), também conhecidas como frações instáveis por se oxidarem facilmente, podem ser adicionadas ao *pool* de diesel; por isso, devem ser tratadas para que se adequem a estabilidade a oxidação e ao número de cetano (qualidade de ignição do diesel). Desta forma, as reações de remoção de enxofre e nitrogênio e de hidrogenação de olefinas e de aromáticos polinucleares são igualmente importantes no tratamento.

Quando se deseja realizar um pré-tratamento da carga de gasóleo pesado de destilação a vácuo (GOP) ou de gasóleo pesado coqueamento retardado, que alimentam a unidade de FCC, algumas das reações mais importantes são as de remoção de nitrogênio, enxofre e metais, especialmente Ni e V, responsáveis pela desativação do catalisador de FCC. As reações de hidrodesnitrogenação mais importantes são as de remoção dos compostos nitrogenados básicos, que adsorvem nos sítios ácidos do catalisador, prejudicando as reações de FCC. Outras reações são também muito

importantes no pré-tratamento de cargas pesadas para unidade de FCC, como as de hidrogenação de aromáticos polinucleares, já que somente os anéis saturados são craqueáveis. Portanto, os objetivos desta etapa do processo são de reduzir custos com catalisadores, aumentar os rendimentos dos produtos nobres (GLP e gasolina), diminuir problemas com corrosão e reduzir emissão de gases e formação de coque.

O processo de hidrocraqueamento de gasóleos pesados de destilação a vácuo permite a conversão de frações pesadas em destilados médios e leves (nafta e QAV), ocorrendo simultaneamente às reações de hidrogenação de aromáticos, remoção de enxofre e nitrogênio e reações de hidrocraqueamento, com quebra de moléculas de hidrocarbonetos. Os processos de hidroconversão de resíduos são ainda de tecnologia muito restrita (leito expandido ou leito de lama) e completamente diferentes dos processos tradicionais de hidrorrefino (leito fixo).

As faixas de severidade típicas (velocidade espacial volumétrica e pressão parcial de hidrogênio) em função do tipo de carga, necessária para que as reações de HDR ocorram, estão apresentadas em linhas gerais na Tabela 2.2.

Tabela 2.2				
Faixa de Severidade do Processo de HDR para Correntes de Petróleo				
Carga - Faixa de destilação (°C)		Condições Operacionais do Reator		
		Velocidade Espacial (h ⁻¹)	Pressão Parcial de H ₂ (bar)	Consumo de H ₂ (Nm ³ /m ³)
Nafta ^(*)	82 a 204	5 a 8	7 a 31	44 a 267
Querosene	166 a 282	4 a 6	10 a 34	89 a 267
Diesel	216 a 338	2 a 6	10 a 48	178 a 356
Gasóleo de vácuo	399 a 566	1 a 3	31 a 55	178 a 711

(*) carga para reforma catalítica

Fonte: (Hydrocarbon, 1995)

2.2) Variáveis Operacionais do Processo de HDR

2.2.1) Considerações Iniciais

As variáveis operacionais exercem efeitos distintos sobre o desempenho da unidade industrial. A Tabela 2.3 fornece de forma esquemática uma indicação da intensidade dos efeitos produzidos pelas principais variáveis operacionais (temperatura

média de reação - WABT, pressão parcial de hidrogênio PPH₂ e velocidade espacial volumétrica - LHSV) no desempenho do reator. Algumas variáveis são estabelecidas durante o projeto e não podem ser usadas para controlar o sistema reacional da unidade. Este é o caso específico da pressão total do sistema. Outras variáveis apresentam uma faixa de operação, sendo que o refinador procura trabalhar na região de máxima eficiência.

Tabela 2.3				
Principais Efeitos das Variáveis do Processo de HDR				
Variável de processo	Faixa operacional	Efeito do aumento das variáveis nas reações:		
		HDS	HDN	HDA
WABT (K)	533 a 673	(++)	(+)	(+) / (--)
PPH ₂ (bar)	5 a 50	(+)	(++)	(++)
LHSV (h ⁻¹)	1,2 a 5	(--)	(--)	(--)

2.2.2) Temperatura de Reação

A temperatura média de reação, também conhecida como temperatura adiabática média (WABT), é uma variável indicativa da severidade do processo. Na unidade piloto isotérmica, a WABT é igual à temperatura de reação, enquanto que a WABT da unidade industrial, ou da unidade piloto adiabática, é obtida pela ponderação mássica da temperatura ao longo do leito catalítico. As mudanças de temperatura são necessárias basicamente em duas situações: uma delas é devida à variação das características da carga, enquanto a outra é devida à alteração da atividade do catalisador ao longo tempo de campanha. O objetivo é sempre manter o produto especificado por maior tempo possível de operação, sem troca de leito catalítico.

O perfil de temperatura ao longo do reator também varia em função da natureza da carga. A influência da temperatura não é a mesma para todas as reações. A temperatura exerce efeito fortemente positivo sobre a conversão de reações de hidrodessulfurização e hidrocraqueamento; porém, o efeito não é tão pronunciado para as reações de hidrodesnitrogenação e hidrogenação de aromáticos.

A conversão de hidrogenação de aromáticos aumenta com a temperatura até um determinado nível máximo, que é função da pressão e velocidade espacial. O aumento da temperatura além desse limite resulta em diminuição da conversão, indicando a existência de um equilíbrio termodinâmico. Portanto, a eficiência da hidrogenação de anéis aromáticos pode ser avaliada como um compromisso entre utilizar baixas temperaturas para não atingir o equilíbrio ou utilizar elevadas temperaturas para aumentar a taxa de reação. Normalmente, a faixa típica de operação para a temperatura é de 613 a 653K para pressões em torno de 30 bar (Cooper *et al.*, 1996).

2.2.3) Velocidade Espacial

A velocidade espacial volumétrica, definida como sendo a razão entre vazão volumétrica da carga e volume do leito catalítico, pode ser alterada pela modificação da vazão de carga durante a operação ou pela modificação do volume de catalisador na parada, de acordo com as limitações de projeto da unidade. A necessidade de mudança da velocidade espacial ocorre devido às alterações das propriedades da carga, da disponibilidade de H₂ e da produção desejada.

O aumento da velocidade espacial leva a uma redução do tempo de reação e, conseqüentemente, das conversões das reações de HDR. Esta variável operacional tem um forte efeito em todas as reações de Hidrorrefino, sendo uma das principais variáveis no processamento de cargas mais pesadas podendo variar de 0,2 a 0,5h⁻¹ (Cooper *et al.*, 1996).

2.2.4) Pressão Parcial de Hidrogênio

A pressão parcial de hidrogênio pode ser alterada principalmente através da mudança do grau de pureza do hidrogênio no gás de reciclo, tendo em vista que a pressão total da unidade é uma variável de projeto e não deve ser manipulada durante a operação. Modificando esta variável operacional, altera-se a relação H₂/óleo, que pode também ser alterada pelo aumento da vazão de gás de reciclo. Porém, devido às limitações de vazão do compressor, a opção de variar a pressão parcial de H₂ é mais usada.

Valores elevados da relação H₂/óleo favorecem a difusão do hidrogênio até o catalisador, modificam a hidrodinâmica do reator e diminuem a variação de temperatura

ao longo do leito catalítico, porque o hidrogênio tem maior capacidade calorífica do que o óleo. Contudo existem 3 regiões operacionais distintas resultantes do aumento da H_2 /óleo: uma região de grande influência (onde pequenas variações da pressão parcial de H_2 provocam grandes mudanças na conversão), uma intermediária (onde as variações ocorrem em menor extensão) e outra de pequena influência (onde os centros ativos do catalisador estão saturados com H_2) (Hydrocarbon, 1995).

O efeito da variação da pressão parcial de hidrogênio é maior para reações de hidredesnitrogenação e hidrogenação de aromáticos, comparativamente às outras reações de HDT. O hidrogênio é o principal reagente no processo de HDT. A pressão parcial requerida para a hidrodessulfurização é de 5 a 7bar para nafta de destilação e de 24 a 50bar para diesel de destilação (Hydrocarbon, 1995).

2.2.5) Tipo de Carga

A natureza da carga influencia diretamente as condições de operação da unidade. Existe uma variedade muito grande de tipos de carga a serem tratadas, em função da sua faixa de destilação e composição (teores e olefinas, compostos de enxofre, compostos de nitrogênio, aromáticos de um anel, aromáticos polinucleares ou policíclicos e metais).

Um dos parâmetros da carga que mais afetam as condições operacionais é a faixa de destilação; ou seja, uma pequena variação dessa característica resulta em um grande impacto sobre o desempenho da unidade. Para um mesmo petróleo, observa-se que o aumento do ponto de ebulição do destilado processado resulta normalmente em maior teor de compostos de enxofre e nitrogênio cíclicos, além de maior teor de aromáticos policíclicos, que exigem condições operacionais mais severas para manter o produto final especificado (Raseev, 1997).

A carga de uma unidade de HDT para a produção de diesel pode conter outras correntes, além da corrente de destilação direta. Com relação aos tipos de compostos de enxofre presentes, verifica-se que as cargas destiladas possuem grande quantidade de alquilbenzotiofenos, dibenzotiofenos e alguma quantidade de tiofeno e enxofre alifático, ao passo que as cargas oriundas de craqueamento possuem basicamente alquilbenzotiofenos e alquildibenzotiofenos (Raseev, 1997). Quanto à reatividade, podem-se classificar os compostos sulfurados na seguinte ordem decrescente de reatividade: sulfetos > tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos. (Steiner e Blekkan,

2002; Froment, 2004). A experiência aponta que correntes contendo óleo leve de reciclo (LCO) são mais difíceis de serem hidrodessulfurizadas. Esse fato se deve à menor quantidade de enxofre alifáticos presentes. Porém, independentemente da origem da carga, a presença de compostos bastante refratários ao hidrotreatamento, tais como alquildibenzotiofenos, que estão presentes na faixa de ebulição de 330-380°C, limita a conversão máxima alcançada. Dessa forma, o aumento do ponto final de ebulição da carga a ser tratada pode afetar fortemente a sua reatividade (Yoes e Asim, 1987; Steiner e Blekkan, 2002).

Em níveis médios de pressão (~ 55 bar) os compostos di e tri-aromáticos são convertidos a monoaromáticos, que por sua vez não sofrem hidrogenação significativa nessas condições e requerem pressões mais elevadas (Yui e Sanford, 1991).

2.2.6) Efeito do Catalisador

A catálise heterogênea é um fenômeno de superfície de forma que para maximizar a atividade específica são utilizados catalisadores porosos que apresentam área específica na faixa de 200 a 300m²/g de catalisador (Raseev, 1997). Outra característica importante, associada com os fenômenos de transferência de massa e calor, é a área externa específica da partícula do catalisador, que pode ser aumentada com a redução do tamanho das partículas; porém, em aplicações de processo com leito gotejante, a utilização de partículas muito pequenas tornaria a operação proibitiva devido ao aumento da perda de carga do leito catalítico. Portanto, um tamanho ótimo deve ser buscado. Normalmente os refinadores têm preferência pelo uso de catalisadores com menores diâmetros de partículas, para obter elevadas relações de superfície externa por volume e minimizar as limitações difusionais apresentadas pelos reagentes de elevada massa molecular na carga (Raseev, 1997). Em reatores industriais, o aumento da compactação do leito através do carregamento denso resulta no aumento das conversões de uma forma geral; porém, ocorre paralelamente aumento da perda de pressão no leito. Para diminuir esse efeito, catalisadores de formatos diferentes dos tradicionais formatos cilíndricos são produzidos. Dentre esses os mais conhecidos são os *trilobe* e os *tetralobe*, que apresentam maiores relações área/volume e fatores de efetividade (Le Page, *et al.*, 1992).

Nas unidades de HDR, o final da campanha normalmente é determinado pelo limite metalúrgico de temperatura do reator. Dessa forma, o aumento da campanha está

vinculado às mudanças de projeto. Como por exemplo, a adição de reatores em paralelo, acarretando aumento de investimento da unidade. Ou a mudanças nas variáveis operacionais, tais como aumento da pressão parcial de H₂ (limitado pela pressão do projeto e pelo custo do hidrogênio), a diminuição da LHSV (redução de volume de produção) e também catalisadores mais ativos.

Os catalisadores de HDR são empregados para promoverem as reações de hidrogenação (aromáticos, olefinas e diolefinas), hidrogenólise entre ligações de carbono e heteroátomos (S, N e O), hidrogenólise entre ligações carbono e carbono (HC) e isomerização. Estas aplicações devem ser balanceadas, visando a atingir os objetivos que se tem com o catalisador.

Os catalisadores empregados em HDT são basicamente óxidos de metais de transição, total ou parcialmente convertidos em sulfetos (fase ativa), suportados em γ -alumina (γ -Al₂O₃). A conversão dos óxidos a sulfetos (sulfetação) é feita no próprio reator de HDT com um agente sulfetante, como dissulfeto de carbono, mercaptanas ou demetildissulfeto. A fase ativa realiza as reações de hidrogenólise entre ligações de carbono e heteroátomos (S, N e O) e de hidrogenação (Satterfield, 1996).

O suporte tem o papel de fornecer uma área específica elevada, sobre a qual os componentes ativos encontram-se dispersos sob a forma de pequenas partículas. Além disso, o suporte fornece resistência mecânica e estabilidade térmica, impedindo a sinterização (aglomeração da fase ativa). A γ -alumina possui área específica entre 200 e 300 m²/g, mesoporos entre 5 e 15nm, volume aproximado de 0,6 cm³/g e acidez classificada de fraca a moderada (Chorkendorff e Niemantsverdriet, 2003).

Existe um efeito sinérgico entre os sulfetos de metais dos grupos VI-B (Mo e W) e VIII (Co e Ni) para diversas reações envolvidas no processo de hidrotreatamento. Assim, a atividade de catalisadores contendo sulfetos de ambos os grupos é muito superior à atividade dos sulfetos individuais. Assim, os sulfetos mistos são normalmente empregados como fase ativa (Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W, Co-W), sendo que a relação ótima, entre o metal do grupo VIII e o metal do grupo VI-B, fica na faixa de 0,33 a 0,54, levando os catalisadores a possuírem a composição típica indicada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4	
Composição Típica dos Catalisadores de Hidrotratamento	
COMPONENTES	COMPOSIÇÃO (%m)
Co-Mo ou Ni-Mo	2 a 6
MoO ₃	12 a 25
γ-Al ₂ O ₃ (Suporte)	70 a 86
P ₂ O ₅ (Promotor)	0 a 4

Fonte: (Faro Jr., 1989)

A diferença básica entre catalisadores convencionais de hidrotratamento (HDT) e hidrocrackeamento (HC) está no suporte empregado. Para os processos de HC, normalmente usa-se Ni-W sobre SiO₂-Al₂O₃ em fase amorfa ou zeolítica tipo Y modificada (zeólitas Y ultra-estáveis - USY). Neste caso, tanto a fase dispersa com o suporte são cataliticamente ativos (Raseev, 1997).

O catalisador de Co-Mo é bastante utilizado em reações de HDS, devido à sua elevada seletividade para a remoção de enxofre, facilidade de regeneração e resistência ao envenenamento (Satterfield, 1996). Os catalisadores de Ni-Mo são mais empregados na saturação de aromáticos e olefinas, devido à sua maior atividade de hidrogenação. Além disso, os catalisadores de Ni-Mo também são preferencialmente recomendados quando o objetivo principal é a remoção de compostos nitrogenados, já que a hidrogenação de anéis aromáticos é uma etapa importante na reação de HDN de compostos nitrogenados, nos casos em que esse heteroátomo está dentro do anel aromático (Satterfield, 1996). A Tabela 2.5 apresenta uma comparação de atividade entre os catalisadores usados nas reações HDT.

Tabela 2.5	
Atividade Relativa dos Catalisadores de Hidrotratamento	
REAÇÃO	DESEMPENHO
Hidrogenação de aromáticos/olefinas	Sulfetos puros: Mo > W >> Ni > Co
	Pares: Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo > Co-W
Hidrodessulfurização	Sulfetos puros: Mo > W > Ni > Co
	Pares: Co-Mo > Ni-Mo > Ni-W > Co-W
Hidrodesnitrogenação	Sulfetos puros: Mo > W > Ni > Co
	Pares: NiMo = NiW > CoMo > CoW

Fonte: (Faro Jr., 1989)

Atualmente, a abordagem mais empregada para composição do leito catalítico é a utilização de leitos múltiplos com catalisadores com funções diferentes. Por exemplo, o primeiro leito pode conter catalisadores de elevado diâmetro de poros, para reter metais; o segundo leito pode conter catalisador com elevada atividade de HDS; e um último estágio pode conter catalisador mais seletivo para HDN e maior atividade de HDS (Raseev, 1997).

Os catalisadores de Co-Mo são mais adequados quando o objetivo é a hidrodessulfurização de cargas de destilação direta. Para cargas craqueadas e/ou com alto teor de nitrogênio, os catalisadores de Ni-Mo apresentam melhor desempenho. O efeito é mais acentuado a pressões elevadas, quando o catalisador de Ni-Mo tem melhor desempenho relativo do que a baixas pressões (Satterfield, 1996).

2.3) Modelagem Cinética e Estimativa da Entalpia de Reação

2.3.1) Modelos Cinéticos

Vários estudos têm sido feitos visando ao entendimento das reações durante o processo de hidrorrefino. Os mecanismos propostos normalmente são baseados em compostos modelos e procuram determinar as taxas relativas das reações e identificar as várias etapas intermediárias do processo (Froment *et al.*, 1994).

Muitos dos modelos propostos na literatura para reações de hidrorrefino são baseados nas concentrações dos compostos nas fases gasosas e líquidas e incorporam as etapas de adsorção e dessorção, tanto dos produtos quanto dos reagentes, para prover uma descrição mais detalhada do efeito do catalisador. Esses modelos são bastante úteis para estimar as diferentes taxas de reação e facilitam a identificação de padrões de comportamento reacional entre os diferentes compostos. Assim, a complexidade dos fenômenos que ocorrem no processo de hidrorrefino tem levado à formulação de modelos matemáticos mais sofisticados e com maior quantidade de parâmetros, tais como os modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood, que têm sido mais empregados do que a simples Lei de Potência (Girgis e Gates, 1991).

Girgis e Gates (1991) publicaram uma revisão sobre as principais expressões cinéticas e mecanismos das reações de HDR. Os autores destacam os efeitos inibidores que devem ser levados em consideração nos modelos de cada uma das reações estudadas com diferentes compostos modelos. A presença de outros compostos pode

interferir na velocidade da reação, já que competem pelos mesmos sítios catalíticos, portanto, um estudo mais rigoroso deveria levar em consideração não somente os reagentes e produtos em estudo, mas também as interações decorrentes da presença de outros reagentes ou contaminantes. Por outro lado, encontram-se na literatura estudos indicando que nem sempre esses efeitos inibidores são significativos com cargas reais em condições normais de processo. Por exemplo, Ancheyta *et al.* (1999) mostram que o efeito inibidor do sulfeto de hidrogênio não é relevante para as reações de HDS, HDN e HDA com carga de diesel, em concentrações inferiores a 1%mol, que são valores encontrados em operações industriais (Ancheyta-Juarez *et al.*, 1999).

Devido à complexidade dos modelos mais rigorosos necessários para o estudo do desempenho de um reator industrial com carga real, a sua aplicabilidade se torna difícil. Dessa forma, se o processo em leito gotejante for considerado pseudo-homogêneo, modelos baseados na Lei de Potência e Lei de Arrhenius podem ser empregados com sucesso para descrever as reações de HDS, HDN e HDA (Raseev, 1997; Cotta *et al.*, 2000). A Equação 2.1 apresentada a seguir tem sido usada para representar as reações de HDS e HDN. As concentrações molares de enxofre e nitrogênio da corrente líquida estão representadas por C_i ($i=S$ ou $i=N$).

$$-\frac{d(C_i)}{dt} = k_{oi} \times e^{-E_i/(RT)} \times C_i^{m_i} \times PPH_2^n \quad \text{Equação 2.1}$$

Com relação à reação de hidrogenação de aromáticos, modelos levando em conta a reversibilidade têm sido propostos. A Equação 2.2 contempla a reação reversa de desidrogenação dos compostos naftênicos, dando origem aos compostos aromáticos (McCulloch *et al.*, 1987; Yui e Sanford, 1991; Dauzacker, 2001).

$$-\frac{d(C_{ar})}{dt} = k_{oar} \times e^{-\frac{E_{ar}}{RT}} \times C_{ar} \times PPH_2^{n_{ar}} - k_{onf} \times e^{-\frac{E_{nf}}{RT}} \times C_{nf} \quad \text{Equação 2.2}$$

Informações referentes às reações mencionadas podem ser encontradas na literatura, principalmente com relação à ordem de reação e energia de ativação. Tendo em vista que são empregados muitos catalisadores diferentes, além de cargas que

variam de compostos puros a gásóleo de vácuo, é difícil fazer uma comparação direta dos resultados. Valores comparáveis estão apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6							
Parâmetros Cinéticos Para Equações do Tipo Lei das Potências							
		HDS			HDN		HDA
Referência		[71]	[21]	[85]	[21]	[85]	[61]
Equação		2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.2
Catalisador		Ni-Mo	Ni-Mo	Ni-Mo	Ni-Mo	Ni-Mo	Ni-Mo
Carga		Diesel	Diesel	Diesel	Diesel	Diesel	Gasóleo
Parâmetros	Unidades						
m_i	---	1	1,2	1,5	1,2	1	1
E_i	kJ/mol	120	159	113	61	91	121
n	---	0	1,5	0	1,8	0	1
Enf	kJ/mol	---	---	---	---	---	186

Legenda: i = S para sulfurados, N para nitrogenados ou ar para aromáticos

2.3.2) Entalpia de Reação

Estudos cinéticos utilizam frequentemente reatores isotérmicos. Assim, grande parte dos dados publicados são obtidos a temperatura constante. Por outro lado, a maioria das reações que ocorrem no processo de Hidrorrefino é exotérmica e produz elevação de temperatura ao longo do leito catalítico, fazendo com que os reatores industriais de leito gotejante operem de forma adiabática. Logo, torna-se necessário determinar as entalpias das reações envolvidas para prever o desempenho de um reator adiabático, a partir de um modelo cinético desenvolvido com dados isotérmicos.

Duas técnicas são empregadas para a estimativa do calor de reação. A primeira técnica envolve o cálculo das diferenças dos valores tabelados de entalpia de formação dos reagentes e produtos, ponderadas pelos seus respectivos coeficientes estequiométricos. O segundo método envolve o cálculo do balanço de energia associado à reação, que é determinado pela diferença entre a energia liberada na formação das ligações químicas dos produtos e a energia consumida para a quebra das ligações dos reagentes (Jaffe, 1974). Em reações muito exotérmicas e aplicações em reatores do tipo batelada, é comum a utilização de calorímetros reacionais (Jacobsen, 1990).

A Tabela 2.7 apresenta alguns valores típicos para a entalpia de reação de compostos modelos. Observa-se que a variação de temperatura não afeta sensivelmente o calor de reação.

Tabela 2.7					
Entalpia de Reação para Reações de HDR — ΔH_r (kJ/mol)					
Referência	[87]	[87]	[58]	[58]	[36]
Temperatura (K)	800	900	298	700	298
Dipropilsulfeto	-70	-72	---	---	---
n-Hexilmercaptana	-69	-71	---	---	---
Tiofeno	---	---	---	-281	---
Piridina	---	---	---	-353	---
Naftaleno → Tetralina	---	---	-123	---	-140
Tetralina → Decalina	---	---	-197	---	-193
Antraceno → Tetrahydroantraceno.	---	---	---	---	-125

Obs.: Condição de Gases Ideais

Um aspecto importante a destacar é que os valores de entalpia de reação são relatados, normalmente, na temperatura de referência de 298K para gás ideal, sob a argumentação que a diferença envolvida com a variação de entalpia na condição de gás ideal para as condições de processo seriam muito pequenas.

2.4) Reator de Leito Gotejante

2.4.1) Considerações Iniciais

Um reator de leito fixo gotejante (*trickle bed*) pode ser entendido como um leito composto de partículas (catalisador) que não se movimentam e através da qual percorrem substâncias líquidas e gasosas, que reagem e liberam ou absorvem energia calorífica do sistema. Esses reatores são utilizados para o hidrocessamento. Os elementos básicos desse tipo de reator são: a entrada dos reagentes pelo topo, o distribuidor de reagentes (carga), o leito catalítico propriamente dito, a tela de sustentação do leito e o coletor de produtos. A mistura de gás e líquido entra pelo topo e é distribuída sobre o leito catalítico graças à bandeja distribuidora. O líquido desce pelo

leito catalítico, promovendo o seu molhamento, enquanto que o gás flui no mesmo sentido da corrente líquida e difunde até a superfície do catalisador através de sua dissolução na corrente líquida.

O reator de leito gotejante possui uma série de vantagens em relação a outros tipos de reatores multifásicos, destacando-se o escoamento empistonado, a grande relação mássica de catalisador por volume de líquido processado, a baixa dissipação de energia e a grande flexibilidade das condições operacionais. As principais desvantagens que devem ser mencionadas são a baixa efetividade do catalisador (devido ao maior tamanho da partícula), a limitação imposta ao projeto pela perda de carga (baixa aplicação para fluidos muito viscosos) e a menor aplicabilidade quando é necessária a remoção do calor gerado.

Tendo em vista que as vantagens superam em muito as desvantagens, esse tipo de reator somente não é mais amplamente utilizado devido às dificuldades associadas com o projeto e às incertezas das extrapolações dos resultados de laboratório, associadas à complexidade do escoamento bifásico, da distribuição da mistura líquido-gás, do molhamento incompleto do leito, etc. Aprofundamentos nesses tópicos têm sido publicados em uma série de trabalhos (Saroha e Nigam, 1996; Khadilkar, 1998; Moreira, 2004).

Os fenômenos mais importantes no estudo dos reatores de leito gotejante estão relacionados com a hidrodinâmica do escoamento no leito; ou seja, os perfis de velocidade das fases e os vários regimes de escoamento que podem ocorrer, quando estão presentes concomitantemente as fases gasosa e líquida. Também se deve avaliar o perfil de temperatura e concentração dos compostos, sendo que todos esses fenômenos podem estar fortemente correlacionados.

A formulação do problema de reação em leito gotejante pode ser avaliada de duas formas distintas: (i) através da análise separada das fases líquida e gasosa da fase sólida ou (ii) mediante a combinação de todas as fases em uma única fase (modelo pseudo-homogêneo). A medição das propriedades, tanto no meio do fluido quanto na do catalisador, é tecnicamente difícil, de forma que a análise através do modelo pseudo-homogêneo é amplamente utilizada (Hill, 1977).

2.4.2) Fundamentos de Fluido-Dinâmica

A ciência de Fluido-Dinâmica tem enorme importância para o estudo do escoamento bifásico, pois os fenômenos de transferência de massa e calor são impactados pelo regime de escoamento, pois esses promovem diferentes tipos de contatos. Normalmente, encontra-se na literatura a representação gráfica dos regimes, relacionando as vazões mássicas das correntes gasosa e líquida com características dimensionais e texturais da fase sólida (diâmetro de poros, área específica, porosidade e outras). As técnicas para a determinação dos regimes são várias, tais como a medida da condutividade elétrica do meio, da variação da pressão da coluna, a observação visual, etc. (Moreira, 2004). Algumas vezes as limitações impostas pelas formas de avaliação levam à realização das medidas em condições diferentes daquelas normalmente empregadas em unidades industriais de HDR.

Apesar do escoamento em reatores de leito gotejante ser descendente, também existem reatores multifásicos que operam com direção de fluxo ascendente, que é o caso de alguns reatores de laboratório utilizados para o estudo do processo de HDR (Shah, 1979). Desse modo é importante se identificar os tipos de regime de escoamento que podem existir em ambos os tipos de reator, no escoamento descendente identificam-se os regimes de gás contínuo, pulsante e bolhas (Khadilkar, 1998) e no regime ascendente, os regimes identificados são de bolha pulsante e pulverizado (*spray*).

Outro parâmetro importante da hidrodinâmica do leito é a saturação do leito com líquido (*hold up*), que é a quantidade de líquido retido no leito que pode ser entendida como estática ou dinâmica. A saturação dinâmica é a quantidade de líquido que pode ser drenado do leito, enquanto que a saturação estática representa a quantidade de líquido que fica retido após a drenagem. Assim, a soma das duas componentes resulta na saturação total (Moreira, 2004).

A saturação no leito com fluxo ascendente é maior do que com o descendente, independentemente da pressão de operação. O desempenho de um reator com fluxo ascendente, em relação ao de um reator com fluxo descendente, depende do tipo de reação; ou seja, se o limitante é o reagente gasoso ou o reagente líquido. A taxa de reação é maior para o reagente na fase gasosa se parte do catalisador não estiver molhado, pois nesse caso a velocidade de difusão do reagente para o interior do catalisador é maior. Entretanto, elevadas temperaturas podem levar a uma desativação acelerada do leito. Por outro lado, se o reagente limitante estiver na fase líquida, a parte

do leito catalítico seco ficará inacessível. Nesse caso, a elevada saturação do leito propicia maiores taxas.

Torna-se evidente que não basta ter um catalisador com atividade e seletividade adequadas; outras questões, relacionadas ao transporte dos reagentes e apresentadas na Figura 2.1, são igualmente importantes. Os fenômenos envolvidos na difusão dos reagentes ocorrem de acordo com a seguinte seqüência (Fogler, 1986):

- O hidrogênio presente na fase gasosa se dissolve na fase líquida;
- Os reagentes difundem do seio da corrente líquida para a superfície externa da partícula;
- Os reagentes difundem da superfície externa para o interior dos poros do catalisador, onde se encontra a maior parte dos sítios ativos;
- Os reagentes adsorvem sobre os sítios ativos do catalisador e reagem;
- Os produtos desorvem da superfície da partícula e difundem de volta ao seio da fase líquida.

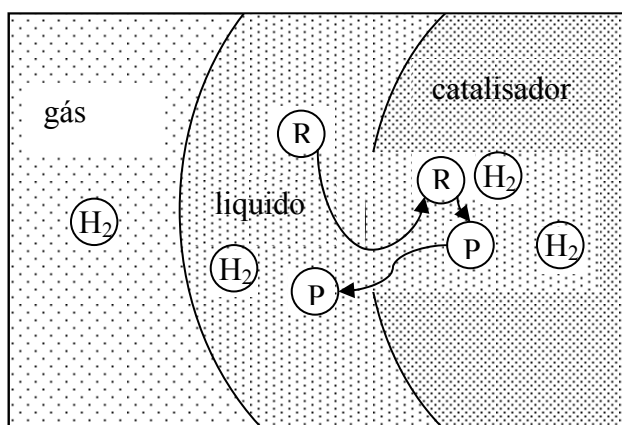


Figura 2.1 - Difusão dos reagentes e produtos no catalisador

A complexidade inerente ao processo catalítico trifásico leva à necessidade de um melhor entendimento dos fenômenos de transporte do calor e massa entre as

partículas e entre as partículas e o fluido e de transporte do calor dentro da partícula, para correta avaliação do desempenho do catalisador.

2.4.3) Avaliação dos Efeitos Difusivos

A concentração de reagentes na superfície do catalisador é menor do que a concentração no seio do líquido, em decorrência da reação. O inverso ocorre com os produtos. Esse fenômeno, que promove a difusão de reagentes e produtos, tem sua importância reduzida quando o regime de escoamento é turbulento.

Fogler (1986) apresenta a metodologia usada para desenvolvimento da equação que representa a taxa de reação global, incluindo a taxa de reação intrínseca e os efeitos difusivos. A Equação 2.3 inclui todos os termos cinéticos e difusivos importantes para a discussão dos fenômenos envolvidos em um processo do tipo reacional $R \rightarrow P$, que serão apenas brevemente comentados a seguir. A Equação 2.3 pode ser reescrita de acordo com a Equação 2.4, de forma a simplificar as explicações.

$$-r_i = \frac{(1/He)}{\frac{(1-\varepsilon)\rho_p}{He \times k_g \times a_i} + \frac{(1-\varepsilon)\rho_p}{k_l \times a_i} + \frac{1}{k_c \times a_c} + \frac{1}{\eta \times k_{it}}} \times C_{ig} \quad \text{Equação 2.3}$$

onde He representa a constante de Henry.

$$-r_i = \frac{(1/He)}{[A]+[B]+[C]+[D]} \times C_{ig} \quad \text{Equação 2.4}$$

Na Equação 2.4, o denominador A representa a resistência oferecida ao fluxo pela difusão do reagente da fase gasosa até a interface gás-líquido, o denominador B representa a resistência da difusão do reagente da interface até o seio da fase líquida, o denominador C se refere à resistência da difusão do reagente até a superfície externa da partícula e, finalmente, o denominador D está relacionado à resistência da reação intrínseca, em conjunto com a difusão do reagente da superfície externa, até o sítio catalítico. Os denominadores A, B e C representam os efeitos chamados de intrafase, enquanto o denominador D é chamado de efeito intrapartícula. Vale a pena ressaltar que, se o reagente está na fase líquida, os termos A e B não são considerados e a Equação 2.3 contém apenas os denominadores C e D.

Os fatores intrafase são importantes para que se determine qual o modo mais correto de se realizar os testes de avaliação em laboratório, de modo a garantir que efeitos difusionais não venham prejudicar a seleção final dos catalisadores. Muitos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de medir esses efeitos (Saroja e Nigam, 1996).

É importante saber quantificar separadamente o componente associado à difusão pelos poros do catalisador e o componente relacionado aos fenômenos da reação intrínseca, quando se analisa o efeito intrapartícula. Essa relação é expressa pelo fator de efetividade η , que é a razão entre a taxa da reação global e a taxa intrínseca. Dessa forma, pode-se relacionar a taxa de reação global com a taxa de reação intrínseca conforme a Equação 2.5.

$$-r_i = \eta * k_{it} * C_{is} \quad \text{Equação 2.5}$$

Saroja e Nigam (1996) publicaram uma extensa revisão bibliográfica sobre reatores de leito gotejante, avaliando questões relacionadas à perda de carga, à saturação do leito, aos regimes de escoamento, à eficiência de molhabilidade, aos fenômenos de transferência de calor e massa e a outras propriedades importantes para dimensionamento do reator em questão em diferentes escalas.

2.4.4) Avaliação do Fator de Efetividade

A análise referente aos fenômenos intrapartícula tem grande importância para o desenvolvimento de catalisadores de uma forma geral. Nas regiões secas ocorrem reações em fase gasosa; portanto, as difusividades dos reagentes e produtos aumentam, levando ao aumento da taxa de reação e maior liberação de energia com formação de pontos quentes no reator (Martinez *et al.*, 1981; Lemcoff *et al.*, 1988).

O fator de efetividade (η) pode ser escrito em função do módulo de Thiele (ϕ) para reações de primeira ordem do tipo $R \rightarrow P$ e catalisador esférico, conforme a equação apresentada a seguir (Hill, 1977):

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} \times (\phi \times \coth\phi - 1) \quad \text{Equação 2.6}$$

O módulo ϕ é deduzido baseando-se no estudo da difusão do reagente no interior dos poros do catalisador. Esse parâmetro representa a razão entre a taxa da reação na superfície e a taxa de difusão do reagente e está diretamente relacionado com as dimensões da partícula. A Equação 2.7 foi deduzida para reação do tipo $R \rightarrow P$ de ordem 1, para catalisador com partícula de formato esférico.

$$\phi = \sqrt{\frac{k_{it} \times d_p^2 \times a_s \times \rho_p}{4 \times D_{ef}}} \quad \text{Equação 2.7}$$

Na Equação 2.7, quanto maior o diâmetro da partícula, maior o módulo ϕ e menor o fator de efetividade; ou seja, a reação é limitada por difusão. O coeficiente D_{ef} está relacionado com as características texturais do catalisador e é definido pela equação 2.8 indicada a seguir. Nessa expressão, ϵ_p é porosidade da partícula e τ é a tortuosidade média dos poros.

$$D_{ef} = \frac{D_e \times \epsilon_p}{\tau} \quad \text{Equação 2.8}$$

A complexidade da morfologia dos catalisadores empregados nos processos industriais, que apresentam heterogeneidades acentuadas de tamanho e comprimento de poros, além de formarem rede interconectada, afeta o coeficiente D_{ef} . Esse fato leva à necessidade de elaboração de testes em laboratório, para aperfeiçoamento do modelo difusional.

A difusividade D_e é uma combinação da difusividade do reagente no meio externo (D_i) e da difusividade de Knudsen (D_{ke}). Para reações equimolares do tipo $R \rightarrow P$, pode-se escrever a Equação 2.9.

$$\frac{1}{D_e} = \frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_{ke}} \quad \text{Equação 2.9}$$

A difusividade D_{ke} representa o termo difusivo devido às características dos poros, ou seja, características texturais do catalisador. Que está relacionado com a

massa molar do fluido (M) e a temperatura (T) conforme a Equação 2.10 apresentada abaixo.

$$D_{ke} = 1,94 \times \frac{\varepsilon_p}{a_s \times \rho_p} \times \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{Equação 2.10}$$

Para módulo de Thiele elevado, o fator de efetividade para reação do tipo $R \rightarrow P$ pode ser expresso pela Equação 2.11, para reações de ordem n e catalisadores com partículas de formato esférico. Verifica-se que o fator de efetividade diminui com o aumento da ordem da reação (Fogler, 1986).

$$\eta = \left(\frac{2}{n+1} \right)^{1/2} \times \frac{6}{d_p} \times \sqrt{\frac{D_{ef}}{k_{it} \times a_s \times \rho_p}} \times C_{is}^{(1-n)/2} \quad \text{Equação 2.11}$$

A análise do fator de efetividade baseada somente do módulo de Thiele é válida somente se a reação puder ser considerada isotérmica. Caso ocorra geração de energia, devido a reações exotérmicas, ou consumo de energia por reações endotérmicas, ambas as reações modificam a efetividade do catalisador de maneiras distintas, pois a temperatura afeta tanto a taxa de reação quanto a difusão dos reagentes e produtos (Warren, 1969). Para avaliar essas alterações, o fator de efetividade é analisado em conjunto com três parâmetros, a saber: o módulo de Thiele, o número de Arrhenius expresso pela Equação 2.12 e a função de geração de calor indicada pela Equação 2.13, ambas apresentadas a seguir:

$$\gamma = \frac{E}{R \times T_s} \quad \text{Equação 2.12}$$

$$\beta = \frac{-\Delta H_r \times D_{ef} \times C_{is}}{k_{eff} \times T_s} \quad \text{Equação 2.13}$$

O parâmetro β é a razão entre a energia liberada ou consumida pelas reações e a condutividade térmica efetiva do catalisador que, por sua vez, devido à porosidade do catalisador, é uma função da combinação da condutividade térmica do fluido e da partícula. Analisando-se a relação matemática entre o fator de efetividade e os três

parâmetros mencionados, verifica-se que, se β é negativo, a reação é endotérmica e o fator de efetividade é inferior ao valor previsto para reação isotérmica com o mesmo módulo de Thiele. O raciocínio contrário pode ser aplicado; ou seja, se β é positivo, a reação é exotérmica e o fator de efetividade é maior do que o previsto, inclusive podendo apresentar valores maiores que um.

2.5) Leito Gotejante em Escala de Laboratório

2.5.1) Considerações Iniciais

Para resolver os problemas que dificultam a extrapolação dos resultados de laboratório para unidades industriais e, portanto, obter uma previsão mais eficaz do desempenho do reator, torna-se necessário não somente conhecer os fenômenos envolvidos, mas também quantificá-los na medida em que impactam no resultado final. Sie e Krishna (1998) realizam uma análise geral das resistências à transferência de massa nos reatores de leito gotejante do processo de hidrotreatamento. Um resumo das resistências relativas é apresentado na Tabela 2.8. Os resultados apontam que a resistência mais significativa está relacionada aos fenômenos intrapartícula.

Tabela 2.8	
Resistências Relativas ao Transporte de Massa no Reator	
Resistências	% do total
Interface gás-líquido.	negligenciável
Interface gás-líquido até o seio do líquido da fase líquida.	2
Seio da fase líquida até a superfície externa do catalisador.	21
Difusão intrapartícula e reação.	77

A questão de maior relevância a ser respondida está relacionada com a determinação da escala mais apropriada para gerar informações com elevado grau de confiabilidade. Não é possível fazer uma redução proporcional das dimensões do reator industrial para escala piloto sem afetar algumas variáveis críticas. Por exemplo, não é

possível manter a velocidade linear do líquido (UL) e, ao mesmo tempo, manter constante a velocidade espacial volumétrica (LHSV).

Sie e Krishna (1998) discutem extensivamente os aspectos mais importantes relacionadas às mudanças de escala entre reatores de laboratório e industrial. Existem limites rígidos com relação às dimensões do reator de laboratório. Assim, no caso de diâmetro muito elevado, pode ocorrer o desenvolvimento de um perfil radial de temperatura no reator, prejudicando o levantamento de dados isotérmicos. Por outro lado, se o diâmetro for reduzido em demasia, o escoamento ocorre preferencialmente junto à parede do reator e o fluxo não pode ser considerado pistonado. Adicionalmente, mantida constante a velocidade espacial, a velocidade linear se reduz, reduzindo a turbulência e aumentando os problemas de dispersão axial.

Os reatores podem ser classificados genericamente em comercial, piloto, bancada e microfluxo, de acordo com o volume de leito catalítico. A Tabela 2.9 apresenta uma redução de escala volumétrica para os diversos tipos de reatores, mantendo aproximadamente a mesma relação entre o diâmetro e o comprimento de leito. Observa-se que isso leva a uma redução acentuada da velocidade linear do líquido e da turbulência do fluxo (número de Reynolds da partícula).

Tabela 2.9					
Dimensões Relativas dos Reatores					
Dimensões	Unidade	Tipos de Reatores			
		Comercial	Piloto	Bancada	Microfluxo
Volume	m ³	1,0x10 ²	1,0x10 ⁻²	1,5x10 ⁻⁴	8,0x10 ⁻⁶
Fator de escala		1	1,0x10 ⁴	7x10 ⁵	1,3x10 ⁷
Diâmetro	mm	2,5x10 ³	1,2x10 ²	30	10
Comprimento	mm	2,0x10 ⁴	9,0x10 ²	2,0x10 ²	90
Velocidade do líquido	mm/s	11	0,5	0,1	0,05
No. Reynolds partícula		55	2,5	0,55	0,25
Condições fixadas na mudança de escala: LHSV=2h ⁻¹ , dp=1,5mm					

Fonte: Sie e Krishna (1998)

A mudança de escala somente é possível se os fenômenos fluidodinâmicos podem ser separados dos fenômenos reacionais; ou seja, se a transferência de massa

entre as fases gasosa e líquida não forem importantes e as reações homogêneas (não catalíticas) relacionadas com a quantidade de líquido retido do leito (saturação) puderem ser desprezadas (Sie e Krishna, 1998).

Os projetos de reatores experimentais empregados para o estudo do processo de hidrorrefino normalmente trabalham com as mesmas velocidades espaciais das unidades industriais. Assim, a opção mais empregada é minimizar o diâmetro do reator e maximizar a altura do leito, buscando uma configuração de reator tipo integral em que a velocidade linear é a maior possível, para minimizar os problemas de difusão axial. Assim, os reatores do tipo diferencial não têm tido aplicação prática em hidrorrefino.

2.5.2) Efeito do Diâmetro do Reator

Perto da parede do reator as partículas de catalisador adquirem um arranjo diferente do apresentado no restante do leito. Quando o diâmetro é reduzido, esse efeito passa a ser cada vez mais relevante e o escoamento não pode ser mais considerado como representativo apenas do leito normal.

Verifica-se por simulação computacional que a porosidade junto à parede aumenta de forma acentuada em relação ao restante do leito, causando um aumento localizado da velocidade do fluido e contribuindo para aumentar o desvio do escoamento empistonado. As perturbações do efeito de parede são desprezíveis quando a razão do diâmetro do reator com relação ao diâmetro da partícula é superior a vinte (Sie e Krishna, 1998). Porém Satterfield (1996) considera que, se a conversão do reagente não for muito elevada, essa razão entre os diâmetros pode ser de aproximadamente dez.

2.5.3) Efeito do Comprimento do Leito

O comprimento do leito exerce grande impacto sobre o escoamento empistonado. O reator tubular ou integral pode ser considerado como uma longa série de reatores de mistura. Quanto longo o leito mais próximo o escoamento está do escoamento empistonado (Sie e Krishna, 1998).

Sie e Krishna comparam o desempenho de dois reatores piloto de mesmo diâmetro (80 mm), com 1,6m e 4,8m de comprimento, com o desempenho de um reator industrial (52,4m³ de catalisador) para uma aplicação de hidrodessulfurização de diesel

leve. Os autores verificaram que o reator de 4,8m apresentou o mesmo desempenho da unidade industrial, enquanto o reator de 1,6m mostrou uma redução de 25% na conversão de HDS. Essa diferença é devida, principalmente, ao aumento na distribuição do tempo de residência (ou desvio do fluxo pistonado), ocasionado pelo baixo Re do escoamento e pela possível existência de caminho preferências junto à parede do reator, Assim, todos os estudos indicam que o efeito da difusão axial deve ser avaliado de forma cuidadosa.

A relação entre o transporte de massa dos reagentes por convecção e por difusão, pode ser avaliada matematicamente através dos números de Peclet (Pe) e de Bodenstein (Bo), que aumentam conforme o desvio do fluxo pistonado diminui. A principal diferença entre os números adimensionais é que Pe está relacionado com o comprimento do leito catalítico e o Bo com o diâmetro da partícula.

Segundo o gráfico apresentado por Fukushima e Kusaka (1977), para um número de Reynolds de uma unidade piloto típica (Re=2,5), tal como apresentado por Sie e Krishna (Tabela 2.9), o valor de Bo é de aproximadamente igual a 0,04. Goto e Watabe (1976) fornecem outra estimativa bastante simplificada do número de Bo, que é dada pela seguinte expressão:

$$Bo = \left(\frac{1}{6} \sim \frac{1}{3}\right) \times 2 \times \left(\frac{L}{dp}\right) \quad \text{Equação 2.14}$$

Uma vez obtido o número de Bo para uma condição de número de Reynolds típico de unidade piloto, pode-se estimar o comprimento mínimo do leito catalítico pelo critério estabelecido por Mears (Mears, 1971; Mears, 1974), que está apresentado na equação abaixo:

$$\frac{L}{dp} > \frac{20 \times n}{Bo} \times \ln\left(\frac{C_{i0}}{C_{if}}\right) \quad \text{Equação 2.15}$$

A Equação 2.15 permite calcular o comprimento mínimo requerido para o leito catalítico a partir do número de Bo. Essa expressão foi determinada considerando-se que a difusão axial exigiria um aumento de pelo menos 5% no comprimento do leito

para obter a mesma conversão, caso o reator operasse sem problemas de distribuição de tempo de residência; ou seja, em fluxo pistonado ideal.

Segundo Gierman (1988), o comprimento mínimo do leito pode ser determinado pela Equação 2.16. O autor considera que a variação da conversão devida à difusão deve ser inferior à diferença provocada pela variação de um grau na temperatura de reação, que é considerado o erro estimado para a determinação dessa variável através da utilização de termopares.

$$L > 8 \times \frac{dp}{Bo} \times n \times \ln\left(\frac{1}{1 - X_i}\right) \quad \text{Equação 2.16}$$

A análise das Equações 2.14, 2.15 e 2.16 revela que o aumento do diâmetro da partícula e o aumento da ordem de reação exigem um comprimento de leito maior. Portanto, para reatores de pequenas dimensões, existe uma indicação de que seria melhor trabalhar com catalisadores formados com partículas menores. Entretanto, isso não é uma boa alternativa para catalisadores comerciais, pois a redução mecânica do tamanho médio da partícula pode produzir alterações na taxa de reação, seletividade e desativação do catalisador, conforme indicado pelos estudos de Sie e Krishna (ver tabela 2.10). Assim, esse procedimento não é aplicável para estudos de correlação entre as unidades de laboratório e industrial, embora possa ser utilizado para estudos fundamentais de catálise. Na verdade, conforme indicado pela Equação 2.11, a redução do tamanho de partícula leva a um aumento do fator de efetividade. Esse fato pode ser também observado na Tabela 2.10. Para condições típicas de HDS com catalisadores de 1,5 mm, o fator de efetividade fica em torno de 0,5. Portanto, qualquer alteração significativa no diâmetro ou na forma da partícula do catalisador pode ter um efeito considerável sobre a taxa de reação global. Deve-se considerar também que os valores do fator de efetividade foram gerados em um reator batelada, dessa forma podem ser considerados valores médios. Em reatores integrais, de acordo com a Equação 2.11 considerando reações de ordem maior que um, a fator de efetividade aumenta ao longo do leito, na medida em que a concentração dos reagentes diminui, no entanto para reações de primeira ordem, o fator de efetividade permanece constante ao longo do leito.

Tabela 2.10		
Efeito do Diâmetro da Partícula do Catalisador na Taxa de Reação de HDS		
Diâmetro (mm)	Constante da Taxa de Reação [l/(min.kg.kPa)]	Fator de efetividade
0,07	41,1	1,00
0,24	33,7	0,82
1,20	24,2	0,59
2,60	20,6	0,50
5,60	16,5	0,40
Obs.: Catalisador Co-Mo suportado em γ -Alumina, T=573K, P=30bar Reação de HDS de primeira ordem, unidade batelada operando com diesel.		

Fonte: Sie e Krishna (1998)

A diminuição do tamanho de partícula não é uma alternativa viável para o aumento de Bo. Specchia et al. (1980) correlacionaram o número de Bo com o número de Re do líquido (ver Equação 2.17).

$$Bo = 0,041 \times (Re_l)^{0,87} \quad \text{Equação 2.17}$$

Pela Equação 2.17, uma alternativa mais viável para obter escoamento empistonado em reatores de pequeno porte parece ser o aumento do número de Re, através do aumento da velocidade intersticial do líquido (U_l). Por outro lado, através da Equação 2.18 apresentada a seguir, verifica-se que esse parâmetro é inversamente proporcional à saturação do leito catalítico ε_l . Assim, quanto menor o volume ocupado pelo líquido, maior é a velocidade intersticial e, conseqüentemente, maior é o número de Bo.

$$U_l = \frac{Q_{\text{volume}}}{A_{\text{reator}} \times \varepsilon_l} = \frac{U_{ls}}{\varepsilon_l} \quad \text{Equação 2.18}$$

As correlações indicam que a melhor forma de melhorar o desempenho de reatores de pequenas dimensões é melhorar o molhamento do leito e aumentar a velocidade linear do líquido, mantendo-se a velocidade espacial. Na prática, essa melhoria pode ser implementada através da utilização de leitos diluídos com material

sólido, quimicamente inerte, de pequeno diâmetro e elevada condutividade térmica, como no caso dos carbetos de silício. A elevada condutividade térmica é importante para permitir uma maior homogeneidade da temperatura ao longo do leito em aplicações isotérmicas, especialmente quando as reações são muito exotérmicas.

A utilização de material diluente permite uma melhoria expressiva dos resultados, aumentando o molhamento e diminuindo a difusão axial, o que possibilita a redução no tamanho dos reatores para volumes inferiores a 10cm³. Porém, a técnica de diluição tem que ser bastante apurada para não ocorrerem problemas de repetibilidade dos resultados, conforme recomendado por De Wind *et al.*(1988) e Al-Dahhan e Dudukovic (1996).

2.6) Reator de Fluxo Ascendente

Os reatores de fluxo ascendente apresentam maior saturação de leito, quando comparado aos reatores com fluxo descendente. Isso permite um maior molhamento do catalisador, prevenindo a formação de regiões secas. No entanto, isso pode causar alargamento da distribuição dos tempos de residência (DTR). Portanto, a utilização desses reatores deve ser feita de forma criteriosa, de acordo com a aplicação e a escala do equipamento usado. Correlações para determinação de valores adequados de Pe e da saturação de leito podem ser encontradas na literatura. Algumas dessas correlações são apresentadas nas Tabelas 2.11 e 2.12.

Tabela 2.11		
Determinação de Bo e Pe para Fluxo Ascendente		
Sistema	Equação	Referências
DTR de metanol com H ₂ em tubos.	$Bo = 0,065 * U_1^{0,310} \times U_g^{-0,177}$	(Van Gelder e Westerterp, 1990)
Diesel percolando leito de esferas de material inerte em tubos	$Pe = 45 \times \exp(-0,15 \times U_{gs} / U_{ls})$	(Papayannakos <i>et al.</i> , 1992)
DTR de açúcar e água em tubos	$Pe = 0,05 \times Re_1^{0,53} \times Re_g^{0,134}$	(Cassanello <i>et al.</i> , 1992)

Tabela 2.12		
Determinação da Saturação para Fluxo Ascendente		
Sistema	Equação	Referências
DTR de metanol com H ₂ em tubos	$\varepsilon_1 = (0,341 * U_1^{0,583} \times U_g^{-0,199}) \times \varepsilon$	(Van Gelder e Westerterp, 1990)
Diesel percolando leito de esferas de material inerte em tubos	$\varepsilon_1 = (0,86 \sim 0,91) \times \varepsilon$	(Papayannakos <i>et al.</i> , 1992)
Absorção de CO ₂ e CO em DEA em tubos	$\varepsilon_1 = \left[1 - \left(1,3 + 0,3 \times 0,341 \times U_1^{0,13} \times U_g^{-0,563} \right)^{-1} \right] \times \varepsilon$	(Lara <i>et al.</i> , 1992)

Com relação ao efeito de molhamento, Khadilkar et al (1996) efetuaram estudos para avaliar as diferenças apresentadas pela inversão do sentido do fluxo em um mesmo reator experimental. Para tanto, os autores realizaram a hidrogenação de alfa-metil estireno para cumeno, diluídos em hexano, sob pressões de 2 e 13 bar, utilizando um catalisador com 2,5%Pd em γ -alumina, contido em um leito de 0,275 m de comprimento, essa reação é de ordem zero para ao alfa-metil estireno e de ordem um para a concentração de H₂ na fase líquida. Verificou-se que para o leito com fluxo descendente, as conversões são maiores a baixas pressões e menores a pressões mais altas. Esse fenômeno ocorre porque na condição de baixa pressão a concentração de H₂ na fase líquida é baixa, e as regiões não molhadas do leito apresentam taxas de reação mais elevadas, enquanto que a pressões mais elevadas, quando a concentração de H₂ na fase líquida aumenta, somente o catalisador efetivamente molhado pelos reagentes apresenta taxa de reação significativa. Os autores concluíram que o melhor molhamento do leito catalítico obtido com o fluxo ascendente, favorece a conversão dos reagentes na fase líquida e desfavorece a conversão dos reagentes na fase gasosa.

Outros estudos também comprovaram que as taxas de reações que ocorrem em um leito catalítico incompletamente molhado podem ser maiores, ou menores, do que aquelas observadas em um leito completamente molhado. Esse fato depende da fase em que se encontra o reagente limitante. Caso o agente limitante se encontre na fase gasosa, o fato de existir superfície de catalisador exposta sem a cobertura de uma camada

líquida favorece a difusão do reagente, resultando em maior taxa global de reação. Por outro lado, caso o reagente se encontre na fase líquida, a superfície seca do catalisador fica inacessível ao reagente; conseqüentemente, a taxa global de reação é menor (Khadilkar *et al.*, 1996; Wu *et al.*, 1996; Chaudhari *et al.*, 2002).

Wind *et al.* (1988) realizaram estudos de hidrotratamento com carga de diesel e gasóleo, utilizando catalisadores comerciais de HDS de vários formatos, com reator contendo um volume total de 75cm³. Eles demonstraram que o reator de fluxo ascendente sem diluição apresenta um desempenho igual ao do reator industrial. Mostraram ainda que a diluição do leito somente tem efeito significativo para leitos de fluxo descendente. Esse fato é reflexo do aumento da saturação do líquido que ocorre quando se dilui o leito descendente. Contudo, a diluição não exerce efeito significativo sobre a saturação do líquido com fluxo ascendente.

O efeito do molhamento sobre a temperatura do catalisador pode ser bastante benéfico. Verifica-se um aumento da condutividade térmica específica da partícula (k_{eff}), quando os poros do catalisador são preenchidos com líquido, permitindo que a partícula de catalisador possa ser considerada isotérmica em condições típicas de hidrorrefino (Smith, 1973)

Apesar dos testes conduzidos em reatores de pequena escala indicarem que o molhamento do leito com fluxo ascendente é superior ao molhamento obtido no leito com fluxo descendente, verifica-se também que para reatores com fluxo ascendente o efeito da difusão axial é maior (Montagna e Shah, 1975). Nesse caso, a diluição do leito catalítico passa a ser relevante porque, independentemente da orientação do fluxo, ocorre aumento do número de Peclet (Pe) como decorrência da diminuição do diâmetro da partícula do diluente (Chander *et al.*, 2001). Portanto a diluição do leito catalítico pode ter efeito positivo mesmo para reatores de fluxo ascendente, principalmente para reatores de pequeno volume. Thanos *et al.* (2003) mostram que os efeitos de difusão axial são pouco significativos para leitos catalíticos não diluídos com comprimento superior a 0,5m e diâmetro de reator superior a 0,016m, quando o fluxo é ascendente.

A escolha do diâmetro mínimo da partícula diluente é de grande importância, como demonstra o estudo realizado em reator de fluxo descendente por Bej *et al.* (2001). Os autores realizaram testes em laboratório utilizando carga de diesel e catalisador de Co-Mo cilíndrico com diâmetro equivalente de 1,5mm de diâmetro, em um reator tubular com capacidade para 5cm³ de catalisador. Concluiu-se que somente o uso de partícula diluente com diâmetro inferior a 0,19 mm é efetivo para a obtenção de

constante da taxa de reação independente da velocidade espacial. Como observado no caso contrário, a constante da taxa pode ser afetada pela LHSV, de maneira que a taxa global de reação passa a ser função de fatores relacionados à hidrodinâmica do leito, o que não é desejável.

O efeito das variáveis de processo sobre a diminuição do Pe é outro fator importante a ser analisado. Alguns estudos apontam uma redução acentuada de Pe com o aumento de temperatura, para o leito com e sem diluição (Thanos *et al.*, 2001). Esse fato pode estar associado à redução da viscosidade da fase líquida, que leva à redução da saturação do leito (Larachi *et al.*, 1991). O aumento da pressão também parece contribuir para a diminuição do Pe (Thanos *et al.*, 1999).

De acordo com os estudos de Thanos *et al.* (1996) o Pe é função tanto da velocidade linear do líquido quanto da velocidade linear do gás. Porém, observa-se que, quando a velocidade do gás ultrapassa o valor de 2mm/s, o Pe passa a ser função apenas da velocidade do líquido. O impacto da diluição é favorável quando as velocidades de líquido são inferiores a 0,3 mm/s; acima desse valor, o efeito não é muito relevante (Thanos *et al.*, 1999).

Do ponto de vista prático, o importante é que nas condições de processo, o número de Pe seja grande o suficiente, para que não se comprometa a análise dos resultados cinéticos obtidos.

2.7) Reator adiabático

Normalmente, os experimentos realizados em laboratório são feitos de maneira isotérmica, tanto para estudos cinéticos quanto para estudos sobre os fenômenos hidrodinâmicos do leito. Os reatores industriais, que são adiabáticos na maioria dos casos, são dimensionados com auxílio de modelos matemáticos desenvolvidos e validados isotermicamente e de informações de engenharia acumuladas ao longo dos anos de experiência em operação de unidades semelhantes (Tarhan, 1983). Porém, se o processo for inovador e a experiência anterior não for suficiente para permitir o dimensionamento dos reatores e equipamentos, ou ainda se as incertezas com relação aos resultados obtidos em laboratório (escala de bancada ou piloto isotérmico) forem grandes, surge a necessidade de realizar testes complementares em unidade piloto

operando de forma adiabática (Ragaini e Tine, 1984; Bos *et al.*, 1993). Assim é importante entender e desenvolver esse tipo de reator no laboratório.

O modo clássico utilizado para o dimensionamento de reatores adiabáticos consiste na elaboração de gráficos de conversão em função temperatura (Levenspiel, 1999). Esse procedimento permite, através de um modo iterativo, determinar os volumes ótimos de leito, com ou sem resfriamento intermediário.

A construção de modelos matemáticos capazes de descrever a operação de reatores adiabáticos pode ser simplificada se não houver vaporização significativa da fase líquida no interior do reator. Caso não seja possível desprezar a vaporização parcial do líquido, pode-se alternativamente subdividir o leito em frações e considerar cada elemento como um reator isotérmico de mistura perfeita. Posteriormente, calcula-se o equilíbrio líquido-vapor em cada fração, levando-se em conta o consumo dos reagentes, a geração de produtos e a energia envolvida nas reações (Wojciechowski, 1992).

Uma aplicação importante dos reatores adiabáticos está relacionada ao estudo de desativação de catalisadores. Rostrup-Nielsen e Christiansen (1986) verificaram que o perfil de temperaturas varia de acordo com o mecanismo da desativação. Os autores concluíram que o perfil resultante de uma desativação convencional com formação de coque é completamente diferente do perfil devido ao envenenamento do catalisador por metais e outros elementos, que reagem na entrada do leito e levam a uma desativação mais rápida na sua fração inicial.

Outra aplicação está relacionada ao levantamento de dados para desenvolvimento de modelos cinéticos. Os experimentos são obtidos variando-se a temperatura de entrada e a velocidade espacial, de modo a gerar uma série de perfis de temperatura para cada condição. Assim, segundo Wojciechowski (1992), através do ajuste dos parâmetros cinéticos com um modelo do reator adiabático, obtêm-se resultados satisfatórios com menor número de experimentos do que seria necessário com um reator isotérmico.

Em condições particulares é possível prescindir da utilização de fornalhas com aquecimento elétrico, como no caso de reações extremamente exotérmicas. Hanika *et al.* (1976) estudaram a hidrogenação de ciclohexeno, com objetivo de avaliar a formação de regiões de elevadas temperaturas (pontos quentes), formadas onde ocorrem vaporização dos reagentes e conseqüentemente aumento da taxa de reação. Nesses estudos, os reatores utilizados apresentavam maiores dimensões que os equipamentos

normalmente usados em unidades piloto, de maneira que o isolamento térmico era eficiente.

A construção de reatores adiabáticos implica na superação dos desafios relacionados com os aspectos dimensionais já discutidos, os quais afetam a hidrodinâmica e, portanto, o desempenho do sistema reacional. Entretanto, outro aspecto relevante, relacionado às reduzidas dimensões dos reatores de laboratório (ver Tabela 2.9), é o fato da troca de energia com o ambiente ser elevada por causa da elevada razão área/volume. Na prática é difícil garantir que a troca térmica com o ambiente possa ser desprezada.

Para reatores de pequeno volume, a prática sugere que esforços devem ser feitos para minimizar os problemas de troca térmica radial, através da construção de fornalhas especiais, onde a resistência elétrica de aquecimento é isolada da parede do reator por meio de uma camada de material refratário. O controle de temperatura do processo é implementado de forma a manter a temperatura da resistência igual à temperatura do fluido. Desse modo, o fluxo de energia na direção radial pode ser minimizado, sendo então resultante dos erros inerentes às medições de temperatura e à condutividade térmica do material refratário empregado. Um estudo detalhado sobre as diversas formas de aquecimento possíveis foi apresentado por Rostrup-Nielsen (1986).

O conjunto reator e fornalha é conhecido como sistema pseudo-adiabático e está apresentado esquematicamente na Figura 2.2, junto com um sistema isotérmico. No sistema isotérmico, a resistência se encontra junto à parede do reator, com o objetivo de controlar a retirada de energia gerada pelas reações químicas, mantendo-se o perfil isotérmico de temperatura.

Um aspecto importante no desenho do reator pseudo-adiabático é a definição da forma de medição de temperatura no fluido e do sistema de aquecimento. A temperatura é medida no fluido por termopares localizados em pontos discretos no centro do reator, através de um poço axial contendo um feixe de termopares. Por outro lado, a temperatura da resistência é medida através de termopares inseridos dentro do bloco resistivo, que deve possuir uma boa condutividade térmica, para que se garanta uma homogeneidade adequada da temperatura em toda sua extensão. Dessa forma, quanto maior for o número de resistências independentes, menor será a diferença entre a temperatura interna e a temperatura externa, conforme estudos realizados por Anderson e Sapre (1989).

Além dos problemas mencionados com relação à transferência de energia no sentido radial entre o reator e a resistência elétrica, outro problema fundamental é a transferência de energia pela própria parede do reator no sentido axial. Esse fenômeno decorre do fato da parede do reator normalmente ser feita de metal, para suportar as pressões e temperaturas elevadas de operação. Esse fato é ainda mais crítico devido a maior espessura de parede dos tubos normalmente usados em processos de HDR.

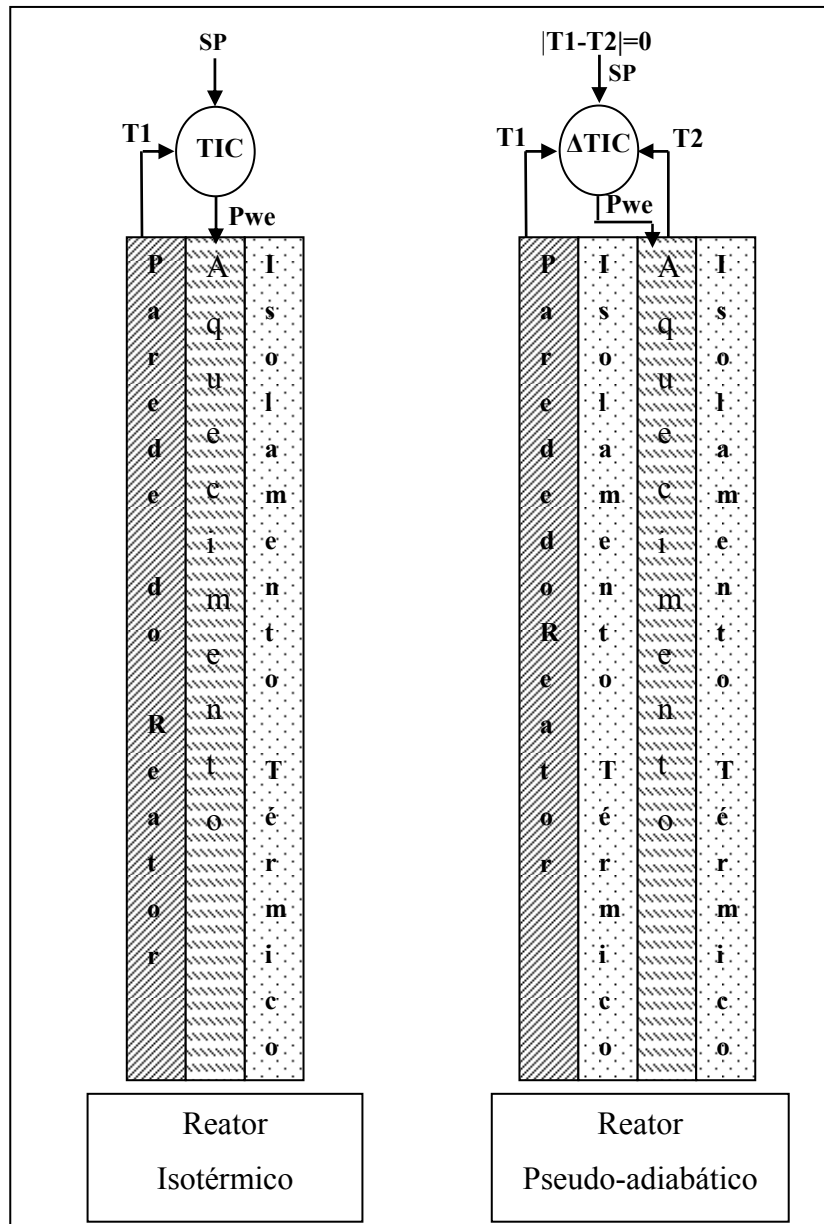


Figura 2.2 - Modos de Aquecimento Isotérmico e Pseudo-adiabático

Anderson e Sapre (1989) analisaram os diversos aspectos inerentes aos fenômenos de transferência de calor em projetos de reatores pseudo-adiabáticos. Os autores verificaram que a troca de energia radial de fato pode ser minimizada, de acordo com os comentários mencionados anteriormente. Porém, a transferência de calor pela parede do reator no sentido axial, devido à diferença de temperatura ao longo do reator, leva à condução de energia da saída para a entrada do leito durante processos exotérmicos, fazendo com que o perfil possa ser alterado. Dessa forma, Anderson e Sapre (1989) propuseram uma metodologia para quantificar a energia trocada e analisar seu impacto sobre os resultados. Os autores definiram um número adimensional, que é baseado na razão entre a energia conduzida pela parede do reator e a energia consumida para elevar a temperatura do fluido, com a premissa de que a temperatura da parede do reator seja igual à do fluido. Este número está apresentado na equação abaixo e representa a relevância da energia conduzida pelas paredes do reator Anderson e Sapre (1989) garantem que, se o número adimensional for inferior a 0,2, o efeito de transferência axial pela parede de reator pode ser desprezado.

$$\Delta_{ad,app} = \frac{2 \times K_w \times A_w}{\rho_b \times WHSV \times L^2 \times A \times Cp_1} < 0,2 \quad \text{Equação 2.19}$$

2.8) Considerações Finais

O processo de hidrotreatamento de diesel é bastante conhecido na indústria de refino de petróleo, sendo que farta documentação sobre os impactos das condições operacionais de processo e dos vários tipos de catalisadores, no desempenho das unidades, está disponível na literatura. O mesmo se pode afirmar sobre informações referentes aos estudos feitos em escala de laboratório para desenvolvimento de processos de hidrorrefino ou catalisadores.

Destaca-se que os experimentos em laboratório são feitos de modo isotérmico e pouca informação existe sobre a utilização de reatores adiabáticos para levantamento de dados experimentais. Na área de hidrorrefino não foi possível encontrar na literatura referências de testes em piloto utilizando essa ferramenta. Alguns poucos artigos tratam

dos problemas teóricos do projeto de reatores piloto pseudo-adiabáticos, mas nenhum resultado experimental está disponível.

Para projeto de unidades de hidrorrefino são utilizados modelos matemáticos baseados em dados experimentais, gerados isotérmicamente, e informações obtidas diretamente das unidades industriais. Já os calores de reação, necessários para determinação do perfil de temperatura do reator, são estimados a partir de reações de compostos modelo. Portanto, a principal contribuição deste estudo é o desenvolvimento de um reator pseudo-adiabático com aplicação para o processo de hidrotreamento de diesel, que opere com carga real e tenha resultados similares aos obtidos em reatores industriais. Os resultados obtidos tornam possível a determinação experimental do perfil de temperatura do reator e os calores de reação, permitindo o desenvolvimento de modelos matemáticos mais robustos para o projeto de reatores industriais.

Capítulo 3 – Desenvolvimento da Parte Experimental

3.1) Considerações Iniciais

Nesse capítulo, apresenta-se a montagem do reator adiabático, iniciando com o detalhamento de construção da fornalha pseudo-adiabática e do equipamento. Em seguida, o sistema de controle é apresentado e discutido, analisando-se o sistema de controle individual das resistências e da fornalha. Destaca-se ainda a proposição de um número adimensional para avaliar a adiabaticidade radial do reator.

Com o objetivo de facilitar o entendimento da etapa experimental, descrevem-se com detalhes a unidades piloto e industrial e os procedimentos adotados para levantamento de dados na unidade piloto. Além disso, descrevem-se os principais métodos analíticos empregados para a caracterização de cargas e produtos, comum a todas às corridas experimentais realizadas.

Os procedimentos experimentais incluem o condicionamento do sistema catalítico (carregamento, sulfetação e estabilização do catalisador), os critérios de estabilização dos testes e a descrição dos planos experimentais dos testes isotérmicos (corrida CI-1) e adiabáticas (corridas CA-1 e CA-2).

3.2) Montagem do Reator Adiabático

3.2.1) Detalhamento de Construção do Reator

O reator tubular foi projetado para operar em atmosfera de hidrogênio a uma temperatura máxima de 723K e a uma pressão máxima de 300bar, com volume total de 1 litro e capacidade de 0,5 litro de catalisador. Esse equipamento possui um poço axial com capacidade para 10 termopares tipo J, contendo isolamento mineral com 1,2mm de diâmetro. Os termopares são devidamente calibrados, já que são responsáveis pela determinação experimental do perfil de temperatura do reator.

O reator é subdividido em três seções, conforme indicado na Figura 3.1. A primeira seção (sistema de pré-aquecimento) tem a função de misturar os reagentes gasosos e líquidos e aquecê-los até a temperatura de entrada do leito catalítico. No caso

do reator adiabático, o material interno dessa seção é composto por esferas de aço inox com diâmetro de 4mm. A segunda seção (sistema de reação) corresponde à região destinada ao posicionamento do leito catalítico. A terceira e última seção (sistema de pós-aquecimento) é carregada com esferas de α -alumina e tem como função principal proporcionar um fluxo de saída estável, para não perturbar o escoamento ao longo do leito catalítico.

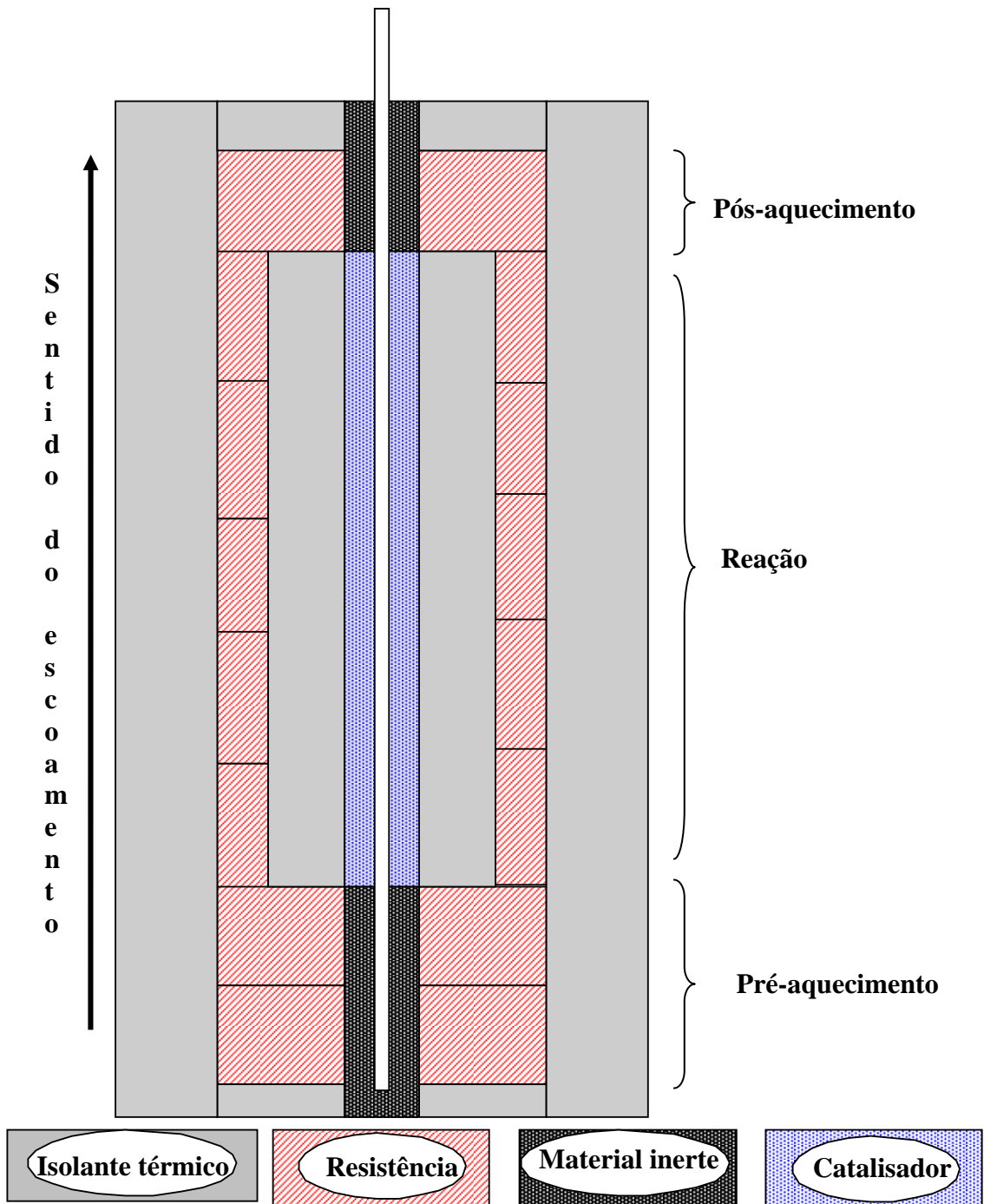


Figura 3.1 - Diagrama do Reator e das Resistências

O reator é carregado verticalmente em posição invertida, de forma que o flange de saída fique para baixo. Assim, inicia-se o carregamento pela extremidade de entrada de carga. Primeiramente, carregam-se as esferas de α -alumina; Depois, o catalisador é despejado cuidadosamente, acompanhado de ligeiras vibrações na parede do reator, para que o carregamento seja o mais denso possível, sem no entanto quebrar as partículas do catalisador. Por último, são introduzidas as esferas de aço. O volume carregado é calculado a partir das alturas de carregamento. A massa de cada fração é medida pela diferença entre a massa carregada e a massa inicial.

A temperatura do reator é controlada através de oito resistências individuais. Assim, a seção de pré-aquecimento é composta por duas resistências, a seção de reação possui cinco resistências e a seção de pós-aquecimento é composta por uma resistência que tem a função compensar a perda de calor pelo flange superior do reator. A seção de reação é a região mais crítica para o controle da adiabaticidade do reator. Cada uma de suas cinco resistências possui uma camada de isolante térmico separando a parede do reator e as resistências, conforme mostrado na Figura 3.2.

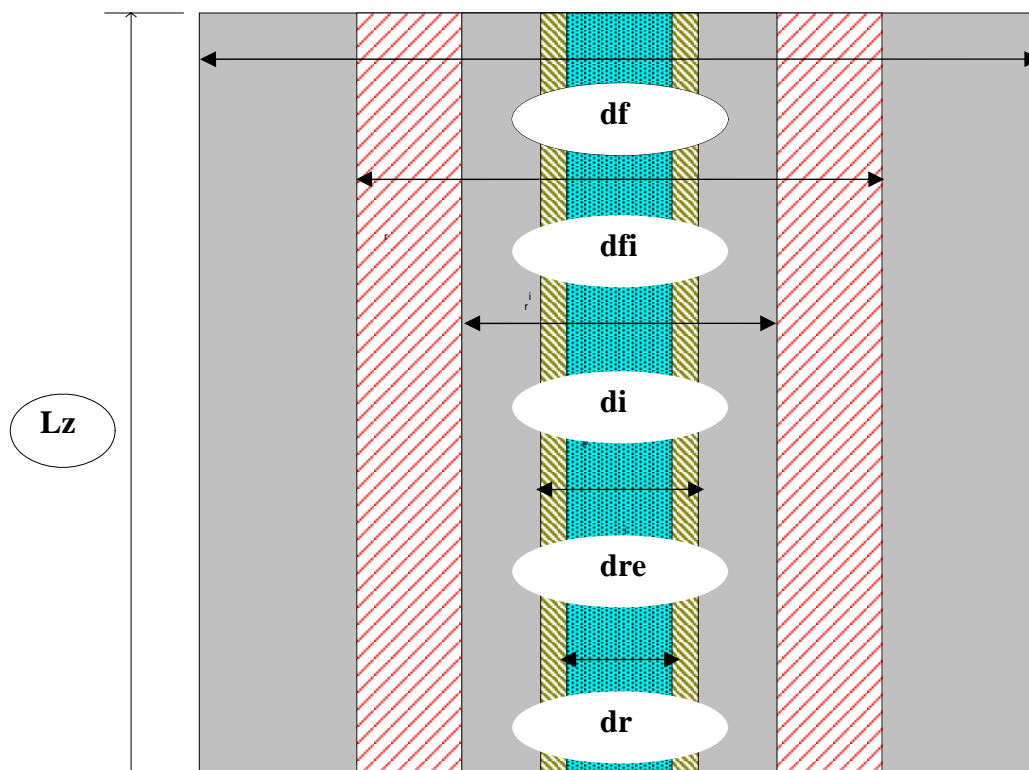


Figura 3.2 - Detalhe do Conjunto Reator e Resistência

O objetivo da camada de isolamento mencionada anteriormente é minimizar a troca de energia entre o reator e o ambiente. Ela é necessária porque as diferenças de temperatura entre o termopar interno do reator e o termopar posicionado na resistência, podem ser superiores a 2K, mesmo que os controladores indiquem diferença nula. Isso ocorre por causa das incertezas inerentes aos termopares utilizados, conforme estabelece norma específica (NBR13770, 1997). Como mostrado no Anexo A, isso ajuda a estabilizar o sistema de controle.

As dimensões relativas de uma resistência típica estão apresentadas na Tabela 3.1. Verifica-se que o material isolante possui uma espessura de 20mm e que a parede do reator apresenta uma espessura de 6mm, para que possa suportar as condições mais severas de processo. O isolamento externo à resistência tem por objetivo garantir que a temperatura da superfície da fornalha não ultrapasse o valor de 342K, garantindo a segurança do pessoal de operação.

Tabela 3.1		
Relação das Dimensões de uma Resistência de Aquecimento		
df	Diâmetro externo da fornalha	0,32m
dfi	Diâmetro externo da resistência	0,16m
di	Diâmetro externo do isolamento	0,08m
dre	Diâmetro externo do reator	0,04m
dr	Diâmetro interno do reator	0,028m
Lz	Comprimento da resistência	0,200m

3.2.2) Malha de Controle da Temperatura do Reator

Um aspecto importante no funcionamento do reator pseudo-adiabático é o controle de temperatura, que deve minimizar a diferença de temperatura entre o interior do reator e a resistência. Foram investigadas várias configurações de controle, incluindo a abordagem mestre-escravo, em que o controlador mestre mede a temperatura do interior do reator e ajusta o *set point* do controlador escravo, que por sua vez controla a temperatura da resistência. Essa última configuração causou muita instabilidade à operação do processo. A configuração mais estável e que permitiu resposta mais rápida do controle, está apresentada esquematicamente na Figura 3.3. Nesse caso, utilizam-se apenas os controladores de temperatura das resistências e seus valores de referência (sp) são corrigidos automaticamente pelo termopar interno do reator.

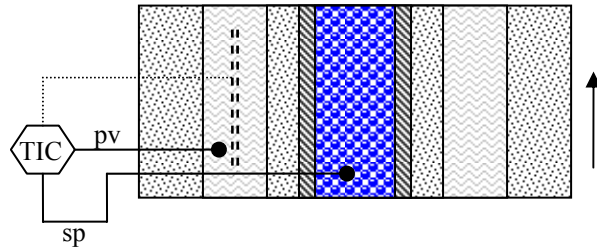


Figura 3.3 – Malha de Controle da Temperatura da Região Pseudo-adiabática

O sistema de controle de temperatura da região adiabática do reator não deve ser capaz de induzir o surgimento de um perfil de temperatura espúrio no sistema reacional. Uma discussão mais detalhada sobre a estabilidade da malha de controle e sobre o perfil de temperatura do reator, está apresentada no Anexo A. Dessa forma, a única região que tem controle de temperatura efetuado pelo operador é a região de pré-aquecimento. O diagrama de controle completo está apresentado na Figura 3.4 e será descrito a seguir.

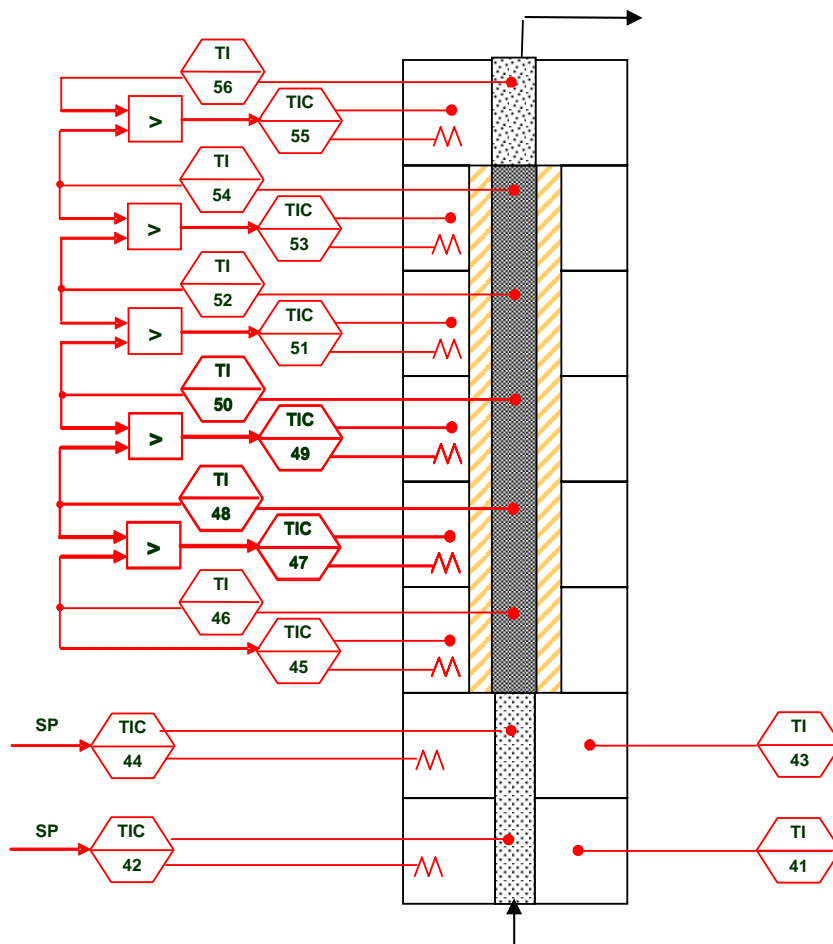


Figura 3.4 - Diagrama de Controle Completo das Resistências

Observa-se que as duas primeiras resistências na região de pré-aquecimento, são controladas diretamente pelo termopar interno correspondente (ver figura 3.4). As demais resistências são ajustadas automaticamente de forma seqüencial, na direção do fluxo. Conforme as temperaturas internas vão aumentando, o uso de comparadores de temperatura, representados na Figura 3.4 pela caixa que contém o sinal > e que foram utilizados para acelerar o processo de estabilização, permite que os valores de referência (sp) das resistências seguintes sejam ajustados de forma a trabalharem com valores sempre superiores aos valores medidos na região montante.

3.2.3) Avaliação da Adiabaticidade do Reator

Nessa fase do trabalho, verificou-se a necessidade de dispor de uma metodologia para avaliação da adiabaticidade radial do leito catalítico. Assim, apresenta-se a seguir uma proposta de definição de um número adimensional, baseada em algumas definições fundamentais de transferência de calor.

Kreith (1999) apresentam uma equação para cálculo das taxas de transferência de calor em cilindros concêntricos, representada pela Equação 3.1. Nessa expressão, a taxa de transferência de calor do reator para a resistência (Pw) é função da diferença entre a temperatura do interior do reator (T) e da resistência (Tre), das dimensões do sistema analisado e das condutividades térmicas dos materiais, além do coeficiente de película na superfície interna do reator. Todas as variáveis e suas respectivas unidades estão apresentadas na nomenclatura.

$$P_w = \frac{(T - T_{re})}{\left[\frac{\ln\left(\frac{d_{re}}{d_r}\right)}{2 * \pi * L * K_w} + \frac{\ln\left(\frac{d_i}{d_{re}}\right)}{2 * \pi * L * K_{is}} + \frac{1}{\pi * d_r * L * h_w} \right]} \quad \text{Equação 3.1}$$

O material isolante empregado é constituído de fibra cerâmica (Kaowool1400, 2005), composta de sílica e alumina, com densidade de 96 kg/m³ e condutividade térmica a 623K de 0,0729 W/m.K. A condutividade do aço na mesma temperatura é de 19W/m.K (Kreith, 1999). Além disso, considera-se que o coeficiente de película é

elevado, de maneira que as resistências relativas à condução metálica e à convecção interna podem ser desconsideradas. Dessa forma, o fator limitante à troca de calor entre o reator e a resistência é a camada de isolante térmico. Vê-se, assim, que o uso de uma camada de isolante térmico permite isolar a resistência à transferência de calor entre a resistência e o reator.

Simplificando a Equação 3.1, obtém-se a equação apresentada a seguir:

$$P_w = \frac{2 \times \pi \times L \times K_{is} \times (T_{re} - T)}{\ln\left(\frac{d_i}{d_{re}}\right)} \quad \text{Equação 3.2}$$

A taxa de calor liberada pelas reações químicas no interior do reator pode ser calculada como sendo igual ao produto da variação de entalpia total das reações pela velocidade espacial, conforme indicado pela expressão abaixo:

$$P_{wr} = \frac{\Delta H_{rt} \times W_{HSV}}{3600} \quad \text{Equação 3.3}$$

As definições apresentadas acima são importantes porque permitem uma comparação entre as taxas de energia trocada radialmente entre o reator e a resistência e a taxa de energia total gerada pelo sistema reacional. Assim, definiu-se o seguinte número adimensional:

$$\Delta_{ad,r} = \frac{P_w}{P_{wr}} \quad \text{Equação 3.4}$$

Esse número adimensional é uma medida relativa da energia trocada radialmente em relação à energia total gerada pelas reações.

Considerando que as perdas térmicas impõem uma variação da temperatura de saída do reator da ordem de ΔT e supondo que a variação de entalpia da fase líquida provê uma boa aproximação para a variação total de entalpia (ou seja, que a soma da

variação de entalpia da fase gasosa e do calor de vaporização podem ser desprezados), pode-se estabelecer o valor típico para P_w ($P_w \max$) conforme a equação abaixo.

$$P_w \max = \frac{C_{pl} \times (\Delta T) \times \left(\frac{3600 \times Q_m}{WHSV} \right) \times WHSV}{3600} \quad \text{Equação 3.5}$$

Para obter uma expressão numérica útil, pode-se substituir a Equação 3.5 no lugar de P_w da Equação 3.4, considerar que ΔT é igual a 2K (erro do termopar) e que C_{pl} tem valor de 3,5kJ/kg.K, que é um valor típico para uma corrente de diesel a 623K (Wauquier, 1995). Obtém-se dessa forma uma expressão aproximada, que estabelece um valor mínimo para a taxa de energia trocada radialmente que pode ser detectada experimentalmente. Se a perda de energia é desprezível, então.

$$\Delta_{ad,r \max} < \frac{7}{\Delta H_{rt}} \times \left(\frac{3600 \times Q_m}{WHSV} \right) = \frac{7 \times Mc}{\Delta H_{rt}} \quad \text{Equação 3.6}$$

A Equação 3.6 será usada no Capítulo 5 para avaliar a eficiência do reator adiabático e, portanto, a confiabilidade na determinação do perfil adiabático.

3.3) Descrição das Unidades Piloto e Industrial

O esquema típico de uma unidade piloto para estudo de HDT será descrito a seguir, conforme representado esquematicamente na Figura 3.5. A carga é colocada em um tanque aquecido, que fica sobre uma balança. Posteriormente, a carga é impulsionada por bomba dosadora de precisão, sendo a vazão controlada pela taxa de decréscimo de massa da balança. A carga é então misturada com uma corrente de hidrogênio, cuja vazão é controlada por sensor mássico. Posteriormente, a mistura é encaminhada para o reator já carregado com catalisador e injetada em escoamento ascendente, para garantir a molhabilidade do leito catalítico.

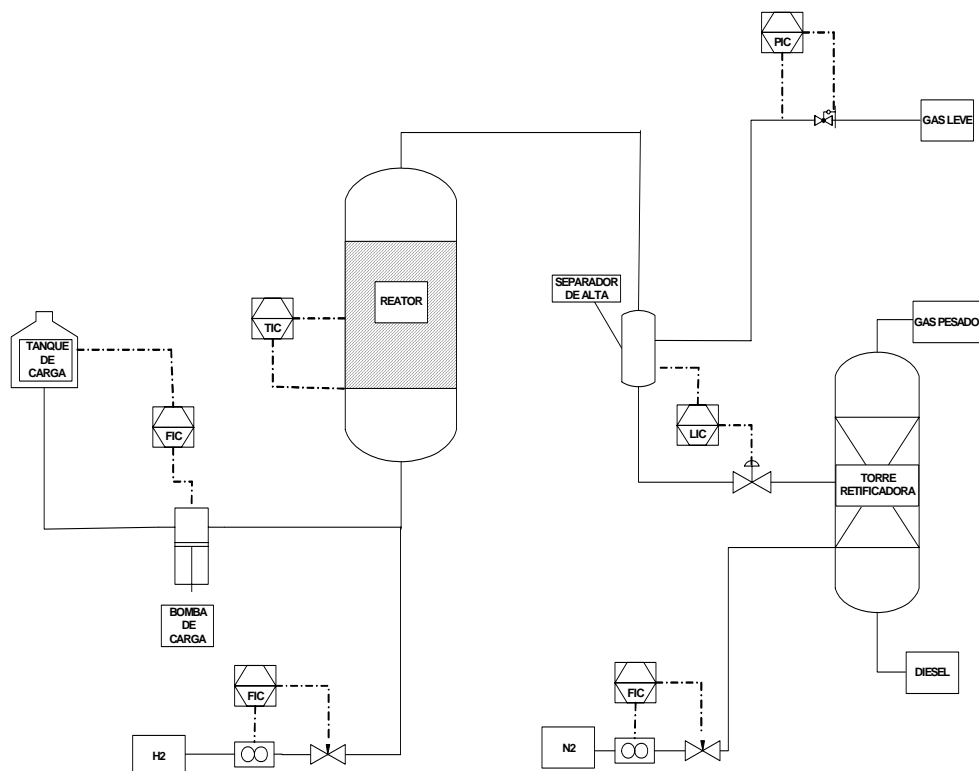


Figura 3.5 – Fluxograma da Unidade Piloto de HDT

As temperaturas do reator são mantidas por zonas de aquecimento externo, controladas por termopares contidos em poço axial inseridos no leito catalítico. Pretende-se dessa forma obter variações de temperatura inferiores a $\pm 1K$. A pressão é mantida constante com precisão de $\pm 0,1bar$, através de um transmissor capacitivo calibrado, que atua sobre uma válvula globo.

O produto é retirado na saída do reator e os efluentes líquidos são separados dos efluentes gasosos no separador de fases, que opera na pressão do teste experimental. O efluente gasoso, denominado gás leve, é quantificado em um medidor de gás úmido e enviado para análise cromatográfica. O efluente líquido é enviado para uma torre retificadora, onde o sulfeto de hidrogênio é removido através da injeção de nitrogênio na base da torre. A corrente de topo da torre, denominada gás pesado, é quantificada em outro medidor de gás úmido e enviada para análise cromatográfica em linha.

A maioria dos processos de hidrotratamento convencional tem essencialmente o mesmo esquema, a saber: o sistema de hidrogênio de reciclo e reposição, a seção de pré-aquecimento de carga, a seção reacional, a seção de separação de alta e baixa

pressão e a seção de separação do produto. Um fluxograma esquemático do processo é apresentado na figura 3.6 e será descrito a seguir.

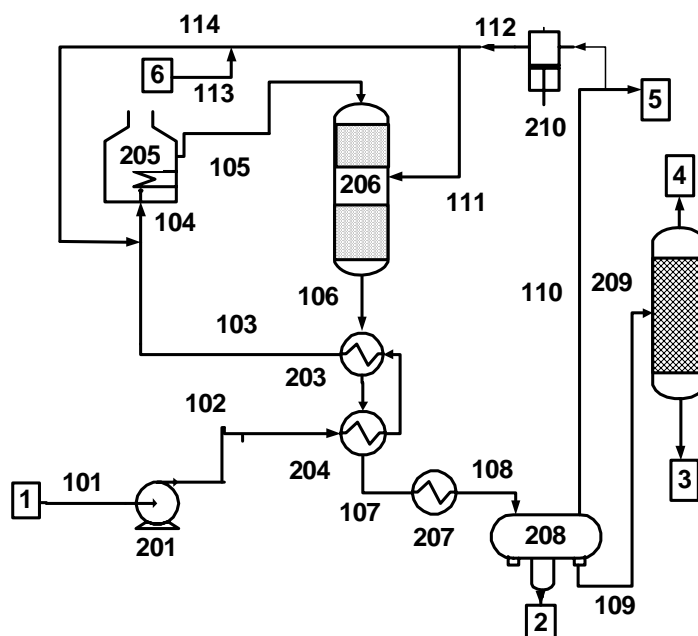


Figura 3.6 - Fluxograma Simplificado da Unidade Industrial

Tendo em vista que as reações de HDT consomem hidrogênio, a pressão do sistema tem de ser mantida por uma injeção contínua de hidrogênio equivalente à quantidade consumida. Por outro lado, o reator trabalha com excesso de hidrogênio, que deve ser reciclado no sistema. Assim, a unidade possui um compressor de reciclo e um compressor de reposição de H_2 , indicados na Figura 3.6 pelos equipamentos 210 e 6, respectivamente. Assim, a pressão total da unidade é mantida constante pelo aumento da corrente de hidrogênio de reposição ou por purga de gás de reciclo para *flare*.

Na seção de pré-aquecimento, os reagentes gasosos e líquidos são misturados com o hidrogênio de reciclo e aquecidos até atingir temperaturas de 523 a 723K. A mistura das frações de petróleo oriundas de diversos processos é enviada para a unidade através da linha 101. Essa corrente é bombeada pela bomba 201, que eleva a pressão da carga à pressão de operação. Posteriormente, o óleo é encaminhado pela linha 102 para a bateria de trocadores de calor 204 e 203, que aquecem o óleo, recuperando calor dos produtos do processo. A corrente 103 é misturada com a corrente 114 (mistura do gás

de hidrogênio de reciclo 114 e hidrogênio de reposição 113), dando origem a corrente 104. Tendo em vista que a recuperação de calor efetuada pela bateria de pré-aquecimento não é suficiente para elevar a temperatura da carga até a temperatura de entrada do reator, a corrente 104 é aquecida no forno 205. No esquema descrito anteriormente, algumas variações de projeto são possíveis, como a mistura da carga com o hidrogênio antes da entrada da bateria de trocadores de calor.

A mistura aquecida da carga com hidrogênio é encaminhada através da linha 105 até o topo do reator 206. A carga combinada flui em direção descendente sobre o leito catalítico, que contém o catalisador. Dessa forma, o hidrogênio reage com o óleo, produzindo sulfeto de hidrogênio, amônia, água e hidrocarbonetos saturados. Por outro lado, se metais estiverem presentes na carga, esses permanecem depositados sobre a superfície do catalisador. Tendo em vista que as reações são normalmente exotérmicas, ocorre elevação de temperatura ao longo do reator, surgindo a necessidade de limitar a temperatura máxima de operação do leito catalítico, a fim de preservar a atividade do catalisador e evitar o sobrecraqueamento dos produtos. Dessa forma, o volume total de catalisador é subdividido em dois (ou mais) leitos e uma corrente de gás de reciclo frio (corrente 111) é injetada entre os leitos catalíticos, reduzindo a temperatura de entrada da mistura no leito seguinte.

Deve-se ressaltar que a temperatura média do leito catalítico sofre aumento gradual ao longo da campanha, para compensar o declínio da atividade devido à desativação do catalisador por formação de coque. Esse coque pode ser queimado no final da campanha, permitindo recuperar grande parte da atividade catalítica perdida (regeneração *in-situ* do catalisador), porém essa operação tem caído em desuso sendo pouco praticada atualmente.

O efluente do reator (corrente 106), que sai a alta temperatura, é resfriado pelos trocadores 203 e 204 e encaminhado pela linha 107 para o trocador 207, que utiliza água de refrigeração. A corrente 108 sai do trocador 207 com temperatura entre 313 e 323K. Conforme mencionado anteriormente, os compostos de nitrogênio que estão presentes na carga reagem com hidrogênio, formando amônia. Isso pode levar à formação de sais de amônio, especialmente o sulfeto de amônio. Esses sais são insolúveis no óleo e podem se depositar em linhas e trocadores de calor, quando a temperatura alcança valores inferiores a 413K. Assim, injeta-se água de processo à montante do trocador 207, com a função de remover os sais de amônio.

Depois de resfriado, o efluente do reator é enviado para a seção de separação de gases de alta e baixa pressão, representados pelo equipamento 209. Nesse equipamento são separadas três fases a saber: (a) corrente rica em hidrogênio não reagido (corrente 110), que é enviada para o compressor de reciclo 210; (b) uma fase aquosa rica em amônia e sulfeto de hidrogênio, que é enviada para tratamento (produto 2); e (c) uma fase orgânica contendo o produto hidrotratado e gases dissolvidos (corrente 109), que é enviada para a torre retificadora 209.

A corrente 109, que entra na torre retificadora 209, é retificada através de injeção de vapor de retificação e aquecimento do fundo. A fase gasosa separada (produto 4), rica em gás sulfídrico e hidrocarbonetos gasosos, é enviada para a unidade absorvedora (DEA) onde o gás sulfídrico é separado e enviado para a unidade de recuperação de enxofre (URE), o restante dos gases, agora isento de gás sulfídrico, é queimado nos fornos da própria refinaria. O produto 3 de fundo da torre é encaminhado para tancagem. Após ser misturado com outras correntes da destilação, o produto de fundo é vendido com o diesel especificado.

Durante a operação da unidade, quando a pureza de hidrogênio atinge valores abaixo do recomendável, pode ser necessário purgar parte da corrente de reciclo, gerando o produto 5, que é rico em hidrogênio. Esse produto também é enviado para as unidades DEA, posteriormente essa corrente é queimada na própria refinaria para geração de energia. A corrente 112 de saída do compressor de reciclo é dividida em duas correntes, a saber: a corrente de reciclo 114, que é misturada com a carga antes do forno, e a corrente 111 de resfriamento do leiteo.

A quantidade de leitos catalíticos que compõe o reator industrial é função principalmente da reatividade da matéria-prima. Correntes com elevada concentração de aromáticos e olefinas apresentam uma grande liberação de calor e, portanto, exigem um maior número de resfriamentos intermediários. É comum encontrar unidades com até quatro leitos catalíticos distribuídos ao longo de dois reatores alinhados em série. O reator industrial utilizado nesse estudo possui apenas dois leitos, pois o projeto contempla o processamento de carga com baixa concentração de aromáticos.

A Figura 3.7 apresenta um desenho esquemático do reator industrial com dois leitos. A carga misturada com hidrogênio é alimentada no topo do reator, onde o distribuidor de carga se encarrega de promover uma distribuição homogênea da carga combinada, evitando a formação de caminhos preferenciais e pontos quentes.

Vale a pena lembrar que, em muitos casos, são utilizados no topo do reator materiais catalíticos com baixa atividade, com objetivo de reter contaminantes e promover uma reação mais controlada dos compostos olefinicos mais reativos.

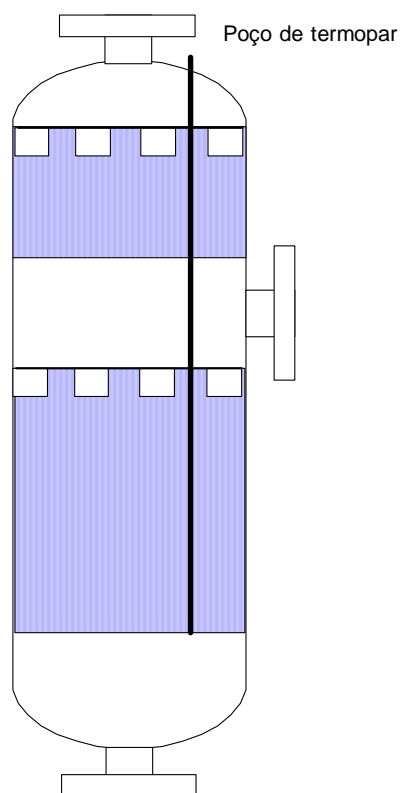


Figura 3.7 – Desenho Esquemático do Reator Industrial

3.4) Caracterização Físico-Química das Cargas e dos Produtos

Em unidades industriais, a carga a ser processada e o produto hidrogenado devem ser caracterizados, de modo que se possa acompanhar o desempenho da unidade e avaliar se as especificações estabelecidas pelo projeto estão sendo atendidas. O acompanhamento é feito através da condução de análises físico-químicas das várias correntes e do monitoramento dos balanços de massa e energia.

Os métodos de caracterização de hidrocarbonetos são muitos, variando de acordo com a propriedade a ser mensurada, grau de complexidade do ensaio, limites de precisão e aplicabilidade da técnica, além da quantidade de amostra necessária para se executar o ensaio (Altgelt e Boduszynski, 1994). O método mais adequado para uma determinada carga depende de vários fatores, entre os quais a faixa de destilação, o

valor estimado para a característica a ser medida e a composição da amostra, em decorrência da possível existência de interferências.

A Tabela 3.2 relaciona os ensaios empregados para caracterização de cargas e produtos nesse estudo. Procurou-se trabalhar com análises padrões utilizadas em refinaria para que a ferramenta pudesse ser validada com dados obtidos na unidade industrial.

Tabela 3.2		
Técnicas Analíticas Empregadas no Estudo		
Reações	Técnica	Métodos
HDS	Enxofre Total	(ASTM-D5453-03a, 2004)
HDN	Nitrogênio Total	(ASTM-D4629-2)
HO	Número de Bromo	(ASTM-D-159-98, 1998)
HDA	%m CA, CN e CP calculado por n.d.M	(ASTM-D-3238-95, 1995)
	n = Índice de Refração	(ASTM-D-1747-99, 1999)
	d = Densidade 20/4°C	(ASTM-D-1298, 1990)
	Massa molecular - M	(ASTM D-2502)
	Viscosidade	
	Destilação a pressão atmosférica	(ASTM-D-86)
HCC	Destilação Simulada	(ASTM-D 2887)

Legenda: CA=carbono aromático, CN= carbono naftênico e CP= carbono parafínico

Os resultados de enxofre e nitrogênio total das cargas e seus produtos hidrogenados são usados para definir as conversões de HDS e HDN, respectivamente. Por outro lado, a conversão de HO é determinada pela variação do número de bromo entre a carga e seus produtos. A destilação simulada se aproxima mais do ponto de ebulição verdadeiro e é o ensaio utilizado para avaliar as extensões das reações de HCC no processo.

A conversão de HDA é normalmente avaliada através do método de distribuição de carbono por n.d.M. (ASTM-D-3238-95,1995), que é uma metodologia normativa. A técnica consiste em uma correlação, que utiliza as propriedades de índice de refração(n), densidade(d) e massa molecular(M); e o resultado do método é expresso em termos de percentagem mássica de carbonos aromáticos, naftênicos e parafínicos. Nesse estudo, os resultados de massa molecular da carga e dos produtos foram calculados por meio de

uma correlação que utiliza as viscosidades em duas temperaturas, dados de destilação atmosférica (ASTM-D-86) e enxofre total.

3.5) Levantamento dos Dados Experimentais em Unidade Piloto

3.5.1) Procedimentos com o Catalisador

Os reatores da unidade piloto são carregados com o catalisador de HDT. Em seguida, iniciam-se os procedimentos de secagem, sulfetação e estabilização do catalisador, de acordo com as indicações fornecidas pelo fabricante. Utilizou-se o mesmo procedimento de condicionamento do sistema catalítico em todos os testes realizados em unidades piloto isotérmica e adiabática. Apresenta-se a seguir um resumo das etapas mencionadas.

3.5.1.1) Descrição do Carregamento do Catalisador

Em todas as corridas experimentais utilizou-se o mesmo sistema catalítico, ou seja, um catalisador comercial de Ni-Mo suportado em γ -alumina. O reator adiabático foi carregado com o objetivo de posicionar o maior número possível de termopares dentro do leito catalítico, de modo a se conseguir uma boa definição do perfil de temperatura axial. Com o objetivo de facilitar o aquecimento da carga, a região de pré-aquecimento do leito catalítico foi carregada com esferas de aço inox de 4mm de diâmetro. Na região de saída do reator o leito foi carregado com esferas de alfa-alumina de 4mm de diâmetro.

3.5.1.2) Descrição da Sulfetação do Catalisador

Os catalisadores de HDT são fornecidos na forma de óxidos metálicos (Ni e Mo), que são convertidos em sulfeto (forma ativa), no interior do reator na etapa chamada de sulfetação. Tanto em unidades piloto como em unidades industriais, a sulfetação do catalisador ocorre através do contato com uma carga oriunda de destilação direta, dopada com o agente sulfetante (composto contendo enxofre) e na presença de hidrogênio a elevada pressão. O agente sulfetante (CS_2 , dimetildissulfeto, etc.) possui

alta taxa de reação produzindo sulfeto de hidrogênio, logo na entrada do leito catalítico, e propiciando a sulfetação dos óxidos metálicos. A concentração do composto sulfetante na carga empregada no presente estudo foi de 2%*m*.

Como a reação de sulfetação é fortemente exotérmica, o controle da taxa de reação é feito através da elevação gradual de temperatura. No presente estudo, a sulfetação foi realizada em três patamares isotérmicos, a saber: o primeiro a 523K, o segundo a 563K e o terceiro a 623K. Dessa forma, evita-se o disparo de temperatura e a conseqüente redução da atividade catalítica.

As principais características físico-químicas médias do catalisador de HDT comercial utilizado nesse trabalho são: forma *Trilobe* de 1,5mm, área específica de 165m²/g, 6 %*m* de NiO, 18%*m* de MoO₃ e densidade não compactada de 0,73g/cm³.

3.5.1.3) Descrição da Estabilização do Catalisador

Ao término do processo de sulfetação, o catalisador possui uma alta atividade inicial, com máximo conteúdo de sítios ativos e pouco ou nenhum coque depositado, além de alguma acidez associada ao suporte de alumina. Em contato com a carga de reação, o catalisador apresenta uma maior taxa de desativação no início da corrida. Por esta razão, todos os fabricantes de catalisadores de HDT recomendam que, após a sulfetação do catalisador, deve-se iniciar a operação com uma corrente não craqueada, isenta de olefinas, durante um período de tempo suficiente para estabilizar a unidade, até que o produto não apresente variação em suas propriedades, esse período tem a duração de 100 horas aproximadamente. A estabilização, realizada com carga de diesel de destilação direta, foi conduzida a uma temperatura de 323K, com relação entre hidrogênio e carga de 600NI de H₂/l de carga, pressão absoluta de 56bar e velocidade espacial volumétrica de 1h⁻¹.

3.5.2) Estabilização dos Testes em Unidade Piloto

Após a etapa de estabilização da atividade catalítica, inicia-se a programação experimental, fixando-se as condições operacionais definidas pelo planejamento de experimentos. Antes de realizar o teste propriamente dito, realiza-se uma etapa de pré-teste a cada mudança de condição, definida como estabilização do teste. Nessa etapa, avalia-se a densidade do produto hidrogenado e inicia-se o teste para coleta de

amostra para análise e balanço material. Somente depois de obter três medidas de densidade consecutivas e espaçadas de 3 horas entre si, com desvios absolutos inferiores a 0,0004, é que se inicia o teste de fato. Antes de iniciar a checagem dos balanços de massa, os gases pesado e leve são analisados por cromatografia gasosa. Os valores considerados nos balanços são as médias decorrentes de 10 análises consecutivas de cada corrente.

Os testes somente são considerados aceitáveis quando as variáveis monitoradas (pressão, temperatura, vazão de hidrogênio, vazão de carga e densidade do produto) estiverem sob controle durante todo o desenrolar do teste. Os fechamentos de balanço material dos testes devem apresentar concordância de ao menos 98%. O procedimento mencionado foi utilizado em todas as corridas que serão descritas ao longo das próximas seções.

3.5.3) Testes Isotérmicos da Corrida CI-1

Definidos os modelos cinéticos usados para descrever o fenômeno reacional (apresentados no próximo capítulo), foi realizada uma programação experimental em reator piloto isotérmico, com o objetivo de estimar os parâmetros do modelo e prever o comportamento não linear do processo. O plano foi feito de acordo com o método *Central Composite Design* (CCD) (Myers e Montgomery, 1995), que é amplamente utilizado em estudos científicos para ajuste de superfícies de resposta de segunda ordem. Os níveis de cada uma das três variáveis operacionais (pressão, temperatura adiabática e velocidade espacial volumétrica) foram definidos de forma a incluírem as condições usuais da unidade industrial usada para fins de comparação e validação. As amplitudes de variação dos experimentos propostos estão apresentadas na Tabela 3.3.

A programação experimental realizada é apresentada na Tabela 3.4. Para o estudo de três variáveis, projetam-se 14 experimentos. O planejamento proposto incluiu também 3 repetições do experimento na condição do teste 2 (condição usual de operação), para determinação da variabilidade dos resultados experimentais, além de mais três experimentos, que foram inseridos para atender necessidades específicas da unidade industrial a ser simulada.

Tabela 3.3				
Planejamento Experimental (CCD) da Corrida CI-1				
Pressão Total Absoluta – PT (bar)				
Axial Inferior	Mínimo	Central	Máximo	Axial Superior
47	56	68,5	81	90
Temperatura Adiabática Média - WABT (K)				
Axial Inferior	Mínimo	Central	Máximo	Axial Superior
616	623	633	643	650
Velocidade Espacial Volumétrica - LHSV (h^{-1})				
Axial Inferior	Mínimo	Central	Máximo	Axial Superior
0,6	1	1,6	2,2	2,6

Tabela 3.4						
Programação Experimental Realizada na Corrida CI-1						
TESTES	Condições Experimentais					
	Valores Parametrizados			Valores Experimentais		
	PT	WABT	LHSV	PT	WABT	LHSV
				bar	K	h^{-1}
1	-1,0	-1,0	-1,0	56,0	623	1,0
2	-1,0	-1,0	1,0	56,0	623	2,2
3	-1,0	1,0	-1,0	56,0	643	1,0
4	-1,0	1,0	1,0	56,0	643	2,2
5	1,0	-1,0	-1,0	81,0	623	1,0
6	1,0	-1,0	1,0	81,0	623	2,2
7	1,0	1,0	-1,0	81,0	643	1,0
8	1,0	1,0	1,0	81,0	643	2,2
9	-1,77	0,0	0,0	47,5	633	1,6
10	1,77	0,0	0,0	89,5	633	1,6
11	0,0	-1,77	0,0	68,5	616	1,6
12	0,0	1,77	0,0	68,5	650	1,6
13	0,0	0,0	-1,77	68,5	633	0,6
14	0,0	0,0	1,77	68,5	633	2,6
15	—	—	—	56,0	623	2,0
16	—	—	—	47,5	623	2,2
17	—	—	—	56,0	574	2,2
18	—	—	—	56,0	623	2,2
19	—	—	—	56,3	623	2,2
20	—	—	—	55,5	623	2,2

3.5.4) Testes Adiabáticos da Corrida CA-1

Foram realizados testes no reator adiabático em condições operacionais típicas de uma unidade industrial, utilizando a mesma carga da corrida isotérmica CI-1, com o objetivo de tornar possível uma comparação entre os resultados obtidos para o reator adiabático e para o reator isotérmico. Vale a pena lembrar que o reator industrial possui dois leitos catalíticos com resfriamento intermediário, enquanto que o reator piloto adiabático possui um único leito catalítico. Assim, os testes de piloto foram programados de acordo com as condições usuais de pressão, velocidade espacial e temperatura de entrada de um reator industrial, utilizando uma corrente na faixa de destilado médio proveniente de refinaria. De qualquer forma, ressalta-se que não foi possível realizar um teste industrial com a carga das corridas CI-1 e CA-1.

O posicionamento dos termopares no leito está apresentado na Tabela B.1 do Anexo B. O catalisador foi carregado no reator de forma a posicionar o leito na região adiabática da fornalha com a maior quantidade possível de termopares.

Um resumo da programação experimental efetuada nessa fase do trabalho está apresentado na Tabela 3.5. Foram feitos quatro testes, seguindo os critérios de estabilização estabelecidos. As condições operacionais completas dos testes realizados estão reportadas na Tabela B.2 do Anexo B. Foram apresentadas as médias e os desvios das temperaturas obtidas através do sistema digital de controle distribuído (SDCD), com frequência de aquisição de 2 segundos. A duração de cada teste foi de aproximadamente 4 horas.

Tendo em vista que não existe um termopar posicionado exatamente na entrada do leito catalítico, a temperatura de entrada do reator apresentada na Tabela 3.5 foi obtida por interpolação linear entre os termopares 1044 e 1046 (ver Tabelas B.1 e B.2 do Anexo B).

As caracterizações da carga e dos produtos hidrogenados (densidade, índice de refração, curva de destilação atmosférica, curva de destilação simulada, teor de enxofre, teor de nitrogênio, viscosidade e distribuição de carbono por n.d.M.) são apresentadas na Tabela B.3 do Anexo B. Além disso, encontram-se as concentrações molares de enxofre, nitrogênio e carbono aromático, calculadas a partir dos resultados analíticos. A carga, nomeada carga 1, tem curva de destilação na faixa de destilado médio (óleo diesel pesado) e contém baixos teores de olefinas.

Tabela 3.5			
Programação Experimental Realizada na Corrida CA-1			
TESTES	Condições Experimentais		
	Pressão Total	TENT	LHSV
	bar	K	h ⁻¹
1	55,9	608,0	2,15
2	56,0	608,1	1,01
3	56,0	617,9	0,99
4	56,2	606,5	2,18

Obs.: TENT = Temperatura de Entrada do Leito Catalítico.

3.5.5) Testes Adiabáticos da Corrida CA-2

Após a realização das corridas CI-1 (isotérmica) e CA-1 (adiabática), foi feito um teste em uma unidade industrial com o objetivo de validar os resultados obtidos em escala piloto. Entretanto, embora o catalisador carregado na unidade industrial fosse o mesmo dos estudos mencionados, a carga da unidade era diferente. Dessa forma, a nova carga utilizada nesse teste industrial foi amostrada na refinaria e uma nova corrida adiabática foi executada. Essa nova corrida (corrida CA-2) foi realizada nas mesmas condições operacionais do teste industrial. O posicionamento no leito dos termopares está apresentado na Tabela B.4 do Anexo B, sendo que valem as mesmas observações anteriores sobre o posicionamento dos termopares.

Novamente, foram feitos quatro testes de acordo com os critérios de estabilização estabelecidos para as corridas anteriores. Um resumo da programação experimental efetuada nessa etapa está apresentado na Tabela 3.6. As demais informações estão reportadas na Tabela B.5 do Anexo B. Utilizou-se a mesma frequência de aquisição de dados e a mesma duração de teste da corrida CA-1.

Tabela 3.6			
Programação Experimental Realizada na Corrida CA-2			
TESTES	Condições Experimentais		
	Pressão Total	TENT	LHSV
	bar	K	h ⁻¹
1	57,8	616,1	1,13
2	58,1	616,1	1,42
3	58,2	593,8	1,15
4	57,7	594,8	1,14

Obs.: TENT = Temperatura de Entrada do Leito Catalítico.

As caracterizações da carga e dos produtos hidrogenados são apresentadas na Tabela B.6 do Anexo B. Além disso, encontram-se as concentrações molares de enxofre, nitrogênio e carbono aromático, calculadas a partir dos resultados analíticos. A nova carga, nomeada carga 2, tem curva de destilação na faixa de destilado médio (óleo diesel leve) e não contém olefinas. Uma comparação entre a carga 2 e a carga 1, que foram utilizadas nas corridas anteriores CA-2 e CA-1 respectivamente, permite concluir que a carga 2 é mais leve e contém teores mais baixos de enxofre, nitrogênio e aromáticos.

Capítulo 4- Modelagem do Reator

4.1) Considerações Iniciais

O desenvolvimento de modelos matemáticos que possam prever as conversões e os perfis de temperatura de uma unidade piloto pseudo-adiabática e/ou de uma unidade industrial, requer o estabelecimento de uma metodologia para determinação das taxas das reações e das propriedades termodinâmicas. Isso possibilita o cálculo das composições das correntes gasosa e líquida na condição de equilíbrio das fases nas condições de temperatura e pressão do processo, bem como de suas respectivas entalpias.

Os parâmetros dos modelos cinéticos foram inicialmente ajustados a partir das conversões dos reagentes dos testes isotérmicos. Com os modelos cinéticos ajustados para a condição isotérmica, foi possível também ajustá-los para a condição adiabática, através de um programa de cálculo do reator adiabático simplificado. Porém, antes de iniciar os ajustes dos parâmetros, alguns dados termodinâmicos referentes às correntes destiladas utilizadas como carga do processo tiveram que ser determinados. Para tanto, desenvolveu-se um programa para geração de pseudocomponentes. Dessa forma desenvolveu-se um programa que permite calcular os coeficientes de fugacidade e o equilíbrio de fases, sendo ambos necessários para o cálculo rigoroso do reator adiabático como mostrado a seguir.

Também foi necessário calcular as entalpias de diversas reações de compostos modelo na condição de temperatura e pressão do processo. Essas entalpias são empregadas como estimativas iniciais para o cálculo do calor de reação, que é determinado através de um programa específico.

Antes de iniciar a estimativa dos calores de reação, baseadas nos testes adiabáticos conduzidos em escala piloto, desenvolveu-se um programa chamado de Reator Adiabático Simplificado, que utiliza o perfil de temperatura, obtido pela interpolação polinomial das temperaturas medidas experimentalmente, para ajustar os parâmetros cinéticos do modelo cinético, a partir dos resultados gerados com o reator adiabático. O modelo cinético ajustado para as condições experimentais permite a utilização de outro programa desenvolvido, chamado de Reator Adiabático Rigoroso que, através de

segmentação do leito catalítico e cálculo das entalpias ao longo do reator, permite determinar as entalpias média de reação para as reações de HDS e HDA.

A análise do reator industrial exigiu um aperfeiçoamento do modelo do Reator Adiabático Rigoroso, para permitir o ajuste do modelo cinético através de um parâmetro de desativação, já que o catalisador do leito industrial havia sofrido perda de atividade devido ao tempo de campanha. Portanto, foi criado um programa chamado de Reator Adiabático Industrial, que inclui um módulo para simular o resfriamento entre leitos (quench).

4.2) Cálculo das Conversões e do Consumo de Hidrogênio

As conversões de HDS, HDN e HO são calculadas diretamente pelos teores de enxofre, nitrogênio e número de bromo, respectivamente. O cálculo da conversão de HDA é feito, considerando-se que o óleo é composto por enxofre, nitrogênio, carbono e hidrogênio, sendo que as quantidades relativas de carbono aromático, naftênico e parafínico são definidas pelo método n.d.M. Assim, no cálculo da conversão de HDA é necessário conhecer não somente o carbono aromático por n.d.M, mas também o teor de hidrogênio, que pode ser obtido por correlações apropriadas.

A determinação do consumo específico de hidrogênio por massa de carga para as reações de HDS, HDN e HDA é feita em função de suas respectivas conversões e estequiometrias. Portanto para a determinação do consumo específico de hidrogênio, é necessário estabelecer uma estequiometria para cada reação em particular, como apresentado na Tabela 4.1. Baseando-se na análise de carga e produto e na quantidade molar de gás gerado por massa de carga, calcula-se o consumo de hidrogênio por unidade de massa, ou volume, de carga processada.

Tabela 4.1	
Estequiometria das Reações de HDT	
1 mol de reagente	Moles de H consumido
Composto sulfurado (benzotiofeno)	6
Composto nitrogenado (quinolina)	8
Carbono aromático	1
Olefinas	2
Hidrocraqueamento de hidrocarbonetos	2

4.3) Modelo Cinético Proposto

Os modelos cinéticos propostos para descrever as reações de hidrodessulfurização (HDS) e hidrodensitrogenação (HDN) podem ser representados pela lei de potência da seguinte forma:

$$-\frac{d(C_i)}{dt} = k_{oi} \times e^{-E_i/(RT)} \times C_i^{m_i} \times PPH_2^{n_i} \quad \text{Equação 4.1}$$

$$k_{oi} \times e^{-E_i/(RT)} = e^{\left(k_{oi}^* + \left(\frac{E_i^*}{R} \right) \times T^* \right)} \quad \text{Equação 4.2}$$

Quanto à reação de hidrogenação de aromáticos (HDA), em determinadas condições de baixa pressão de hidrogênio e elevadas temperaturas essas reações se aproximam das condições de equilíbrio termodinâmico, que impõem um limite máximo à conversão de aromáticos. Desse modo, é proposto um modelo que admite a reversibilidade das reações de hidrogenação. O modelo é semelhante ao proposto por Yui e Sanford (1991), exceto no que diz respeito à ordem da reação em relação aos reagentes, que não serão consideradas unitárias.

$$-\frac{d(C_{ar})}{dt} = k_{oar} \times e^{-\frac{E_{ar}}{RT}} \times C_{ar}^{m_{ar}} \times PPH_2^{n_i} - k_{onf} \times e^{-\frac{E_{nf}}{RT}} \times C_{nf}^{m_{nf}} \quad \text{Equação 4.3}$$

Para a utilização dos modelos cinéticos, tanto para fins de estimação paramétrica como para fins de simulação, é importante expressá-los em termos da conversão e reparametrizá-los para diminuir a correlação entre os parâmetros (Schwaab e Pinto, 2007). O desenvolvimento matemático está apresentado no Anexo C. As equações para HDS, HDN e HDA estão apresentadas a seguir:

$$\frac{d(X_i)}{dt} = \exp\left(k_{oi}^* + \frac{E_i^*}{R} \times T^* \right) \times (C_{io})^{(m_i-1)} \times (1 - X_i)^{(n_i)} \times PPH_2^{n_i} \quad \text{Equação 4.4}$$

$$\frac{d(X_{ar})}{dt} = \left\{ \begin{array}{l} - \left[\exp\left(k_{oar}^* + \frac{E_{ar}^*}{R} \times T^* \right) \times PPH_2^{n_i} + \exp\left(k_{onf}^* + \frac{E_{nf}^*}{R} \times T^* \right) \right] \times X_{ar} \\ + \left[\exp\left(k_{oar}^* + \frac{E_{ar}^*}{R} \times T^* \right) \times PPH_2^{n_i} - \exp\left(k_{onf}^* + \frac{E_{nf}^*}{R} \times T^* \right) \times \frac{C_{nf0}}{C_{ar0}} \right] \end{array} \right\}$$

Equação 4.5

Os parâmetros foram ajustados com o programa Statistica, utilizando o método de Levenberg-Marquardt. A técnica permitiu estimar parâmetros significativos para todos os modelos cinéticos propostos, bem como avaliar os seus respectivos limites de confiabilidade.

4.4) Modelagem do Reator

4.4.1 Fundamentos iniciais

Para analisar os resultados experimentais obtidos nos reatores isotérmico e adiabático e compará-los com os resultados obtidos em um teste industrial, foi necessário construir uma série de ferramentas matemáticas para simular as condições reacionais correspondentes aos três tipos de reatores. Como a quantidade de correlações necessárias para o cálculo das propriedades dos compostos puros e pseudo-compostos é muito elevada, os modelos de propriedades foram construídos em separado a partir de informações contidas em três fontes distintas (Yaws, 1999; Poling *et al.*, 2000; Riazi, 2005). O Matlab foi a linguagem computacional empregada para implementar os modelos de propriedades.

4.4.2) Metodologia de Cálculo das Propriedades Termodinâmicas

Para cálculo das propriedades termodinâmicas, principalmente entalpia e fugacidade, são necessárias informações básicas, sobre compostos puros (Yaws, 1999) ou determinadas a partir de análises de algumas propriedades e estimadas através do uso de correlações (Riazi, 2005). As propriedades dos compostos puros necessárias para todos os cálculos efetuados estão relacionadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2		
Propriedades dos Compostos Puros		
Pc	Pressão crítica	bar
Tc	Temperatura crítica	K
Vc	Volume crítico	cm ³ .mol ⁻¹
w	Fator acentrico	
Hf	Entalpia de formação	J.mol ⁻¹
PM	Massa molecular	g.mol ⁻¹
Cp _{gi}	Calor específico gás ideal	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Cp _{li}	Calor específico na fase líquida	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Tb	Temperatura de ebulição	K
ΔH_{vap}^{Teb}	Entalpia normal de vaporização	J.mol ⁻¹

(Riazi, 1997; Poling *et al.*, 2000)

Para o cálculo das propriedades de uma corrente de destilado de petróleo a partir de correlações específicas, são necessárias análises de algumas propriedades básicas. Determinaram-se todas as propriedades necessárias a partir das análises das correntes apresentadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3	
Análises da corrente	
D20/4	Densidade 20°C/4°C
IR	Índice de refração
ASTM 2887	Destilação simulada

Apesar de ser possível determinar os valores médios das propriedades relacionadas na Tabela 4.2 para misturas, esse procedimento não é recomendável para misturas complexas, posto que as incertezas são elevadas. Para aumentar a confiabilidade do cálculo do equilíbrio de fases, a corrente foi subdividida em frações, conforme recomendação de Riazi (2005). Essas frações são chamadas de pseudo-componentes.

Para a determinação de todas as propriedades da Tabela 4.2 para cada pseudo-componente, primeiro é necessário determinar as densidades e pontos de ebulição de

cada fração. O primeiro passo é determinar uma curva de distribuição de propriedades que represente a corrente como um todo. Uma vez determinada a curva, são feitas interpolações necessárias para a obtenção dos valores médios das propriedades de cada pseudo-componente. Uma curva bastante empregada na indústria do petróleo foi proposta por Riazi (2005) e está apresentada abaixo.

$$\text{Pro}^* = \left[\frac{A}{B} * \ln\left(\frac{1}{x^*}\right) \right]^{\frac{1}{B}} \quad \text{Equação 4.6}$$

onde: $\text{Pro}^* = \frac{\text{Pro} - \text{Pro}^0}{\text{Pro}^0}$ e $x^* = 1 - x_c$

Na Equação 4.6, Pro é a propriedade qualquer da corrente, que é função das frações acumuladas da massa, volume ou molar, dependendo da base em que a propriedade é aditiva. As frações acumuladas na Equação 4.6 são representadas indistintamente por x_c . Tendo o resultado experimental da propriedade como uma função da fração acumulada, como no caso da análise de destilação simulada (ASTM2887), determinam-se os parâmetros A, B e Pro^0 . Esses parâmetros foram ajustados através da função LSQCURVEFIT do Matlab, que utiliza o método de LevenbergMarquardt. Ressalta-se que o parâmetro Pro^0 representa o valor da propriedade quando x_c é igual a zero.

Na destilação simulada, a temperatura de ebulição é apresentada como função da fração mássica acumulada. Para as cargas destiladas utilizadas neste estudo, não foi possível obter um bom ajuste dos parâmetros da Equação 4.6. Uma possível explicação pode ser o fato das cargas utilizadas, apesar de serem destiladas, serem compostas por correntes de origens diversas. Portanto, para poder interpolar os pontos de ebulição médio das frações, foi ajustado um polinômio de 3º grau pelos pontos experimentais.

O número de pseudo-componentes mínimo que é recomendável para um destilado com a faixa de temperatura de ebulição do diesel é igual a cinco (Riazi, 2005). No entanto, para aumentar a precisão dos cálculos de equilíbrio sem aumentar muito o tempo de processamento do programa, a corrente foi dividida em 10 frações, gerando conseqüentemente 10 pseudo-componentes.

Para determinar as propriedades da Tabela 4.2 é necessário determinar primeiramente a densidade e o índice de refração de cada corte. Como os valores experimentais são relativos à carga global, o cálculo das propriedades é iterativo e

utiliza correlações apropriadas para cada propriedade. O procedimento que possibilita verificar se as propriedades de cada pseudo-componente são consistentes é detalhado a seguir.

Após a determinação da curva de distribuição da temperatura, determina-se a curva de distribuição da densidade. Primeiramente, a densidade D20/4 experimental a 293K foi transformada na densidade D15/4 a 288K, que é o valor normalmente empregado nas correlações, através da equação abaixo (Riazi, 2005).

$$d_{15/4} = 0,9915 \times d_{20/4} + 0,01044 \quad \text{Equação 4.7}$$

A Equação 4.6 foi utilizada para representar a função de distribuição da densidade, sendo que o parâmetro B=3 foi adotado, como recomendado pela literatura para a distribuição de densidade de destilados (Riazi, 2005). A densidade inicial Pro^o foi estimada com base na densidade equivalente de um composto parafínico puro, com ponto de ebulição próximo ao ponto de ebulição inicial da destilação simulada. O parâmetro A foi ajustado de forma que a densidade resultante da mistura de todos os pseudocomponentes fosse igual à densidade da corrente.

Tendo a distribuição do ponto de ebulição e da densidade para cada pseudo-componente, calculam-se suas respectivas massas moleculares através da equação proposta por Tsonopoulos *et al.* (Riazi,2005), e o índice de refração pelo método Riazi e Daubert (Riazi,2005).

Com as massas moleculares de cada pseudo-componente, calculam-se suas respectivas frações molares. Com os valores de densidade e massa molar, calculam-se as frações volumétricas.

Tendo a massa molecular da fração mais leve e a massa específica inicial, estima-se o IR inicial através da equação apresentada por Riazi (2005). A curva de distribuição de IR acumulada em função do volume permite determinar os parâmetros da sua função de distribuição e calcular o valor médio do IR para a corrente. Esse valor calculado pode ser comparado com o valor experimental, conforme a equação abaixo.

$$F_{ob} = \left[\frac{(N_{med} - N_{exp})}{N_{exp}} \right]^2 \quad \text{Equação 4.8}$$

A Equação 4.8 permite verificar a consistência dos valores das propriedades calculadas para cada pseudo-componente com o valor de IR experimental da corrente.

Caso a função objetivo representada pela Equação 4.8 não seja inferior ao valor de 0,005, ajusta-se um novo valor para a densidade inicial e calcula-se novamente um novo IR, até obter a convergência.

Obtido os pseudocomponentes e suas propriedades, calculam-se as propriedades restantes: T_c e P_c são calculados como sugerido por Riazi(2005), V_c pelo método Riazi_Daubert(2005), w calculado por Lee-Kesler.(Riazi,2005), e K_w , que é o fator de caracterização de Watson, pelo método UOP (Riazi, 2005). As propriedades calculadas para os pseudo-componentes da carga 1 e da carga 2 estão apresentadas Tabela B.7 no Anexo B.

4.4.3) Determinação do Coeficiente de Fugacidade (Φ)

O cálculo do coeficiente de fugacidade é importante para determinar as propriedades dos fluidos nas condições de temperatura e pressão de trabalho. Para seu cálculo, empregou-se a equação de estado proposta por Soave-Redlich-Kwong (SRK), que é uma equação muito utilizada para a determinação do equilíbrio de fase líquido-vapor na indústria de refino de petróleo. Os parâmetros de interações binários dos componentes puros foram obtidos na literatura (Riazi, 2005), enquanto que os parâmetros binários para os pseudocomponentes foram calculados utilizando a correlação de Chueh e Prausnitz (Riazi, 2005), que correlaciona os parâmetros binários com os volumes críticos dos componentes da mistura.

Como a fugacidade de cada componente depende dos demais componentes da mistura, para calcular a fugacidade de cada componente puro ou pseudo-componente, foram utilizados os parâmetros de mistura definidos na literatura (Riazi, 2005) e a composição molar da corrente.

4.4.4) Determinação da Entalpia de Reação

As entalpias das reações, determinadas para várias reações modelos de HDS, HDN e HDA, são importantes como estimativa para o cálculo das entalpias médias de reação, ajustadas pelo programa Reator Adiabático Rigoroso. As reações modelo utilizadas estão apresentadas na Tabela 4.4, ressalta-se que os compostos tiofeno e benzotiofeno são muito leves para serem encontrados em quantidade expressiva em correntes com a faixa de destilação do diesel, o mais provável é encontrar compostos como alquiltiofenos e alquilbenzotiofenos, porém a variação da entalpia da reação não é

muito sensível a presença dos radicais alquil na molécula, e como entalpias de formação dos composto não alquilados podem ser obtidos facilmente na literatura, essas reações foram selecionadas para representar os calores de reação de HDS. O mesmo argumento pode ser aplicado para as reações de HDN.

Tabela 4.4	
Reações Consideradas no Estudo	
Reações de HDS: r1= tiofeno e r2=benzotiofenos	
r1	
r2	
Reações de HDN: r3=piridina e r4=quinolina	
r3	
r4	
Reações de HDA: r5=antraceno, r6=naftaleno e r7=tetrahidronaftaleno	
r5	
r6	
r7	
Reações de HO: r8=dodeceno	
r8	
L=Fase Líquida , G=Fase Gasosa	

O cálculo da entalpia de reação é baseado na diferença de entalpia entre produtos e reagentes ponderados por seus respectivos coeficientes estequiométricos, conforme Equação 4.9 abaixo. Dessa forma, para se calcular a entalpia de uma reação específica, basta calcular as entalpias dos reagentes e produtos nas condições de temperatura e pressão em que a reação ocorre.

$$\Delta H_r = \sum_{\text{Produto}} \nu_i \times H_i - \sum_{\text{Reagentes}} \nu_i \times H_i \quad \text{Equação 4.9}$$

Para iniciar o cálculo da entalpia de um composto, é necessário definir seu estado de referência. Para compostos puros, os valores de entalpia usam normalmente como referência o estado de gás ideal na temperatura de 298K. Como muitos desses compostos utilizados estão na fase líquida e as reações ocorrem em condições de elevadas temperaturas e pressão, o cálculo da entalpia tem que considerar as condições reais do processo.

O procedimento de cálculo se inicia com o composto no estado de referência. Se o composto estiver na fase gasosa, sua entalpia é calculada na condição de temperatura de processo, utilizando o calor específico de gás ideal, conforme equação abaixo.

$$H_i^{T,gi} = H_i^{298K,gi} + \int_{298}^T C_{p_i}^{gi} dT \quad \text{Equação 4.10}$$

Calcula-se então entalpia na condição da pressão operacional, através da modificação de Lee-Kesler da equação de estado Benedict-Webb-Rubin (BWR) (Riazi, 2005), conforme a equação a seguir.

$$H_i^{T,P} = H_i^{T,gi} + \left(\frac{H_i^{T,gi} - H_i^{T,P}}{R * T c_i} \right)_{\text{BWR}} \quad \text{Equação 4.11}$$

No caso do composto puro na fase líquida, o processo é similar, como apresentado na Equação 4.12. Calcula-se a entalpia na temperatura normal de ebulição, utilizando o calor específico na condição de gás ideal. Posteriormente, utiliza-se a equação de estado BWR para obter a entalpia na pressão de 1bar. Subtrai-se então a entalpia de vaporização. Posteriormente, a entalpia do composto na fase líquida a T e P

de processo é determinada, utilizando o calor específico do composto na fase líquida. admitindo-se que sua variação é pequena com o aumento da pressão.

$$H_i^{T,P} = H_i^{298K,gi} + \int_{298K}^{T_{bi}} C_{p_i}^{gi} dT + \left(\frac{H_i^{T_{bi},gi} - H_i^{T_{bi},P=1bar}}{R^* T_{c_i}} \right)_{BWR} - \Delta H_{vap}^{T_{bi}} + \int_{T_{bi}}^T C_{p_{li}} dT$$

Equação 4.12

Uma vez determinadas as entalpias nas condições de processo, calcula-se o calor de reação, conforme a Equação 4.9.

A metodologia permitiu obter os calores de reação para os compostos modelos em toda a faixa de operação dos testes realizados em piloto. Esses resultados estão apresentados na Tabela B.8 do Anexo B. A média e os desvios dos valores obtidos considerando todos os pontos calculados na Tabela B8, estão apresentados na Tabela 4.5. O desvio indica que a variação de fato não é grande na região típica de operação do processo.

Tabela 4.5				
Calores de Reação Médios e Desvios Calculados.				
	média	desvio	média	desvio
	kJ/mol	kJ/mol	kJ/1H₂(298K)	kJ/1H₂(298K)
r1	-268,3	4,9	-2,70	0,05
r2	-159,7	0,0	-2,15	0,00
r3	-394,3	4,6	-3,18	0,04
r4	-260,1	2,2	-2,62	0,02
r5	-183,9	1,4	-3,71	0,03
r6	-125,2	0,2	-2,52	0,00
r7	-221,2	2,0	-2,97	0,03
r8	-141,3	0,8	-5,66	0,03
r5(Car ndM)	-46,0	0,3		
r6(Car ndM)	-31,3	0,1		
R7(Car ndM)	-36,9	0,3		
Obs. Os valores médios e desvios foram calculados considerando 20 pontos calculados na faixa de temperatura de 633 a 666 K e pressão na faixa de 50 a 90bar. A notação (Car ndM) indica a variação de entalpia devido à conversão de um mol de carbono aromático em um mol de carbono naftênico.				

Na Tabela 4.5 também estão apresentados os valores da variação de entalpia em função do consumo de hidrogênio, que são calculados a partir da razão do calor de reação pelo volume de hidrogênio consumindo, de acordo com a estequiometria da reação, o volume de hidrogênio foi calculado na temperatura de 298K e pressão de 1bar. Esses valores são muito usados na prática diária da indústria para estimar a elevação de

temperatura do leito catalítico. No entanto, os valores mostram que, se não houver uma caracterização adequada da carga utilizada, de forma que se possam identificar os compostos presentes, há possibilidade de se incorrer em erro ao se admitir que a energia liberada por litro de hidrogênio consumido será sempre a mesma, não dependendo das reações que o estão consumindo. Vê-se que o calor de reação pode variar muito expressivamente com a composição da corrente tratada, justificando a importância de estimar o calor de reação no laboratório para cada tipo de óleo tratado. Também se destaca que o calor de reação obtido nas condições de referência (ver Tabela 2.7) pode diferir consideravelmente do calor calculado nas condições de processo.

Quanto à energia liberada pelas reações de hidrogenação de compostos aromáticos, os valores reportados são referentes à energia liberada pela conversão de um mol de carbono aromático em um mol de carbono naftênicos, calculados pelo método ndM.

4.4.5) Determinação da Entalpia dos Pseudo-componentes

O procedimento é semelhante ao que é seguido para os compostos puros, conforme mostrada na Equação 4.13. No entanto, o estado de referência para os pseudo-componentes é definido como o estado de líquido saturado a temperatura de 298K. Dessa forma, o cálculo da entalpia se inicia pelo calor de vaporização, através da correlação de Riedel (Riazi, 2005). Depois a entalpia de gás ideal é calculada, utilizando a correlação modificada de Lee-Kesler da equação de estado Benedict-Webb-Rubin (BWR) (Riazi, 2005). Posteriormente, a entalpia do composto é determinada na temperatura de processo, considerando que o composto está no estado de gás ideal, utilizando o calor específico para gás ideal determinado pela equação de Lee-Kesler, em função de Kw e w dos pseudocomponentes. Na temperatura de processo, mas ainda na condição de gás ideal, a entalpia na pressão de processo é calculada novamente por Lee-Kesler-BWR.

$$H_i^{T,P} = \Delta H_{vap}^{T_{298K}} + \left(\frac{H_i^{298,gi} - H_i^{298,P=1bar}}{R^*T_{C_i}} \right)_{BWR} + \int_{298K}^T C_{p_i}^{gi} dT + \left(\frac{H_i^{T,gi} - H_i^{T,P}}{R^*T_{C_i}} \right)_{BWR} \quad \text{Equação 4.13}$$

A entalpia do componente na fase líquida é mais fácil de ser calculada, já que a condição de referência é de líquido saturado a 298K. Dessa forma, utiliza-se o calor específico do líquido, fornecido por outra equação de Lee-Kesler (Riazi,2005).

$$H_i^{T,P} = \int_{298K}^T C_{p_{li}} dT \quad \text{Equação 4.14}$$

4.4.6) Cálculo do Equilíbrio Líquido-Vapor

O cálculo do equilíbrio, da fase líquida com a fase vapor é um dos procedimentos mais importantes do modelo proposto. O cálculo da variação da temperatura do leito é função direta da energia liberada pelas reações. O aumento real de temperatura depende muito do cálculo do equilíbrio liquido-vapor, como representado na Figura 4.1. Isso ocorre porque parte da energia liberada pela reação é usada para vaporizar parte dos compostos líquidos, atenuando o aumento de temperatura.

Trata-se de um algoritmo tipo *inside-out* (Boston e Britt, 1978), em que os dados de entrada são a composição, vazão molar, temperatura, pressão e entalpias liberadas pelas reações. Inicia-se o procedimento pelo cálculo do equilíbrio liquido-vapor na condição de temperatura inicial $T_0(K)$. Como se trata de um cálculo iterativo, porque os coeficientes de fugacidade precisam das composições das fases para serem estimados, estima-se a constante de equilíbrio e a fração molar vaporizada V_f . Tendo determinado a fração molar vaporizada, calculam-se as composições molares das fases líquida e gasosa. Calculam-se então os coeficientes de fugacidade e a fugacidade de cada composto. Como as fugacidades dos compostos nas diferentes fases se igualam no equilíbrio, essa propriedade é verificada pelo somatório do quadrado da diferença das razões de fugacidade nas duas fases distintas menos um (ver Figura 4.1). Se esse valor for maior do que o limite de 10^{-13} (valor considerado pequeno suficiente para garantir a igualdade das fugacidades), nova fração vaporizada e novas composições de fases são estimadas e o cálculo é refeito. O procedimento é repetido até a convergência.

Atingida a convergência, as entalpias dos compostos em ambas as fases são armazenadas, nova temperatura é estimada e o processo é repetido pelo *loop* externo, até que se obtenha uma diferença mínima entre a entalpia obtida pela elevação de

temperatura e a energia liberada pelas reações. O resultado final é a composição das fases na nova temperatura calculada, o que permite calcular a PPH2 a partir da pressão total e da fração molar do hidrogênio na fase gasosa.

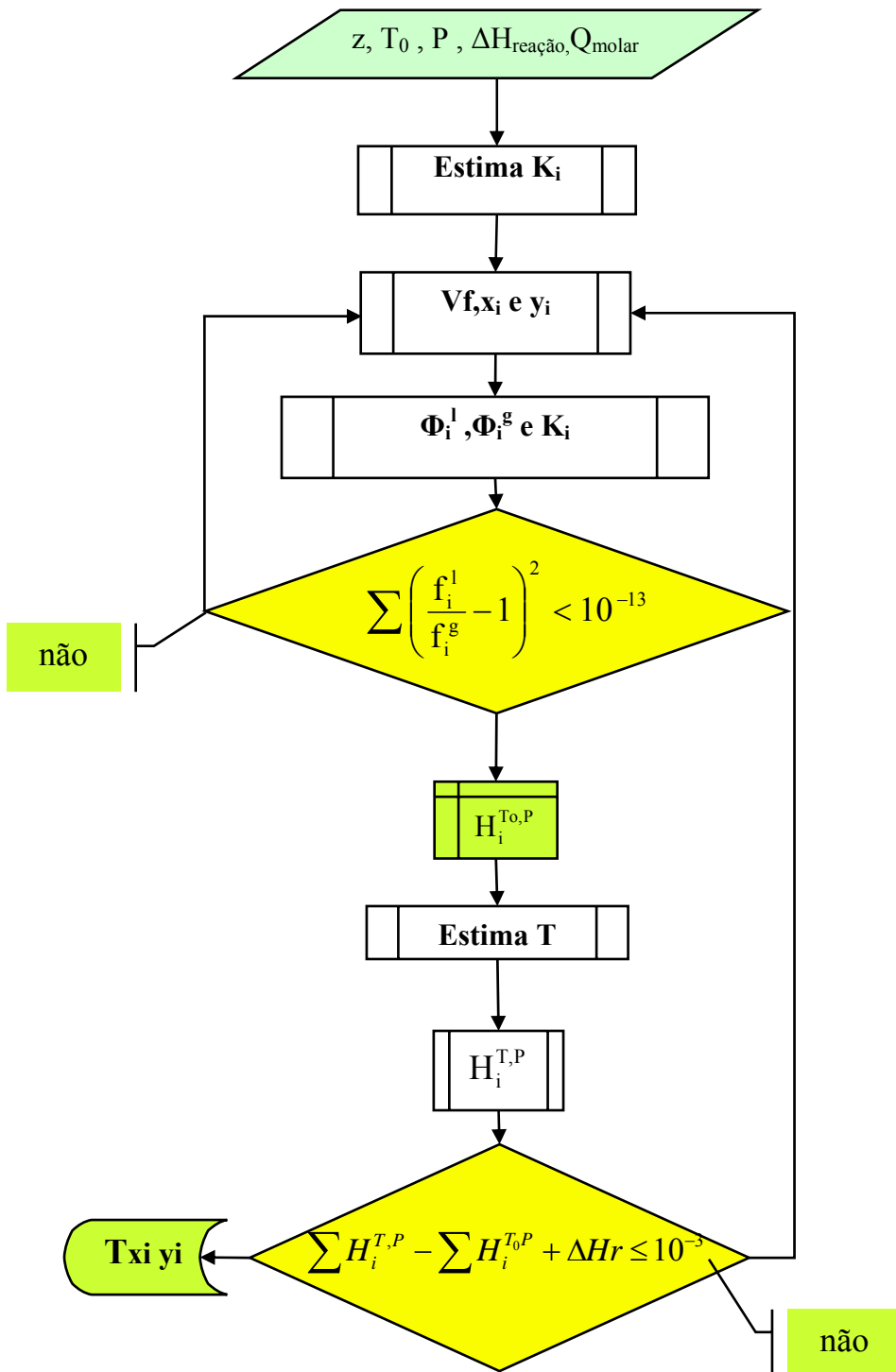


Figura 4.1- Algoritmo para Cálculo de Equilíbrio Líquido-Vapor

4.4.7) Cálculo do Reator Adiabático Simplificado

Os cálculos das entalpias ao longo do reator consomem muito tempo de processamento. Portanto, foi desenvolvido um programa chamado de Reator Adiabático Simplificado (ver Figura 4.2), que permite ajustar os parâmetros do modelo cinético sem precisar calcular as entalpias. Como o cálculo das conversões em um reator adiabático requer o perfil de temperatura do leito catalítico, esse perfil é obtido através da interpolação dos pontos experimentais por um polinômio de segundo grau, apresentado a seguir.

$$T = A \times Z^2 + B \times Z + C \quad \text{Equação 4.15}$$

Com o perfil de temperaturas determinado, é possível ajustar os parâmetros dos modelos cinéticos, desenvolvidos no Anexo C e apresentados abaixo.

$$\frac{d(X_i)}{dZ} = \frac{1}{U_1} \times \exp\left(k_i^* + \frac{E_i^*}{R} \times T^*\right) \times (C_{i0})^{(mi-1)} \times (1 - X_i)^{(mi)} \times PPH_2^{ni} \quad \text{Equação 4.16}$$

$$\frac{d(X_{ar})}{dZ} = \frac{1}{U_1} \times \left\{ \begin{array}{l} - \left[\exp\left(k_{oar}^* + \frac{E_{ar}^*}{R} \times T^*\right) \times PPH_2^{ni} + \exp\left(k_{onf}^* + \frac{E_{nf}^*}{R} \times T^*\right) \right] \times X_{ar} \\ + \left[\exp\left(k_{oar}^* + \frac{E_{ar}^*}{R} \times T^*\right) \times PPH_2^{ni} - \exp\left(k_{onf}^* + \frac{E_{nf}^*}{R} \times T^*\right) \times \frac{C_{nf0}}{C_{A0}} \right] \end{array} \right\}$$

Equação 4.17

O programa implementado será explicado com detalhes a seguir de acordo com a seqüência apresentada na Figura 4.2.

Os resultados dos testes de cada corrida são analisados conjuntamente e os dados de entrada para cada teste são: (T_0) as temperaturas iniciais, (P) a pressão total, (Q_{mi}) a vazão mássica de cada corrente, (C_{i0}) a concentração inicial, (C_{if}) a concentração final de cada reagente e as (T_{ex}) temperaturas dos termopares internos.

As propriedades de cada composto, são calculadas previamente e armazenadas em um banco de dados. As características do leito catalítico são armazenadas em outro banco de dados, contendo a massa de catalisador, o comprimento do leito, o diâmetro interno do reator e o posicionamento dos termopares em relação ao leito catalítico.

Os parâmetros cinéticos são ajustados utilizando a função FZERO do Matlab, que minimiza a função objetivo utilizando o método SIMPLEX. A função objetivo usada foi a tradicional função de mínimos quadrados, que minimiza as diferenças entre a conversão calculada e a experimental do reagente, como mostrado na Equação 4.18.

$$F_{ob} = \sum [X_i - X_{ie}]^2 \quad \text{Equação 4.18}$$

Para a solução do sistema diferencial, foi utilizada a função ODE45 do Matlab, que é um algoritmo do tipo RungeKutta com passo variável. Após a minimização da função objetivo, os parâmetros cinéticos são armazenados.

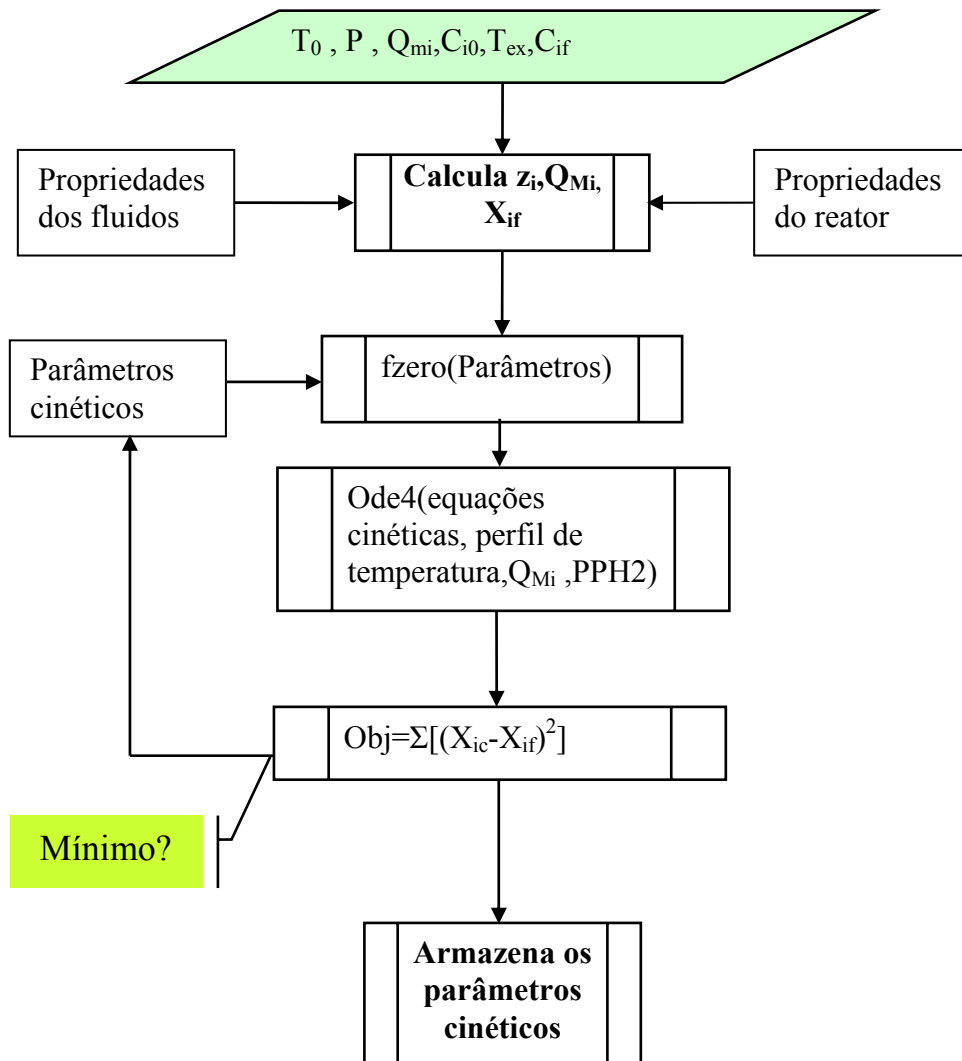


Figura 4.2-Cálculo do Reator Adiabático Simplificado

4.4.8) Cálculo do Reator Adiabático Rigoroso

Após a determinação dos parâmetros cinéticos com o Cálculo do Reator Simplificado, determinam-se os valores médios das reações. Para tanto, foi desenvolvido um programa chamado de Reator Adiabático Rigoroso.

A seqüência de cálculo seguida pelo programa Reator Adiabático Rigoroso, para a simulação dos resultados obtidos nos testes piloto, está apresentada na Figura 4.3. Os dados de entrada são os mesmos do método simplificado. Os parâmetros ajustados são os valores de reação. Como somente quatro testes foram feitos, os únicos valores ajustados foram da reação de HDS e HDA. Deve-se notar que os parâmetros cinéticos utilizados foram aqueles calculados pelo método simplificado.

Tanto a função de otimização quanto a função de solução do sistema de equações diferenciais foram os mesmos. Porém, o leito catalítico foi dividido em 50 partes. Essa divisão foi necessária porque o tempo de processamento do cálculo do equilíbrio líquido-vapor é muito elevado. Os leitos não foram divididos com comprimentos iguais porque as maiores taxas de reação ocorrem logo no início do leito catalítico; portanto, a divisão foi feita de acordo com uma série de segundo grau, apresentada abaixo. Dessa forma é possível distribuir a maior parte dos segmentos do leito na primeira metade do leito catalítico.

$$L_k = \sum_{k=1}^{n=50} \left[\frac{k^2}{n \times (n+1) \times (2 \times n + 1)} \right] \times L \quad \text{Equação 4.19}$$

Outra diferença importante diz respeito ao sistema de equações diferenciais. Enquanto que no Reator Adiabático Simplificado o perfil de temperatura era ajustado por um polinômio, no programa Rigoroso o perfil de temperatura é resultante da integração do modelo.

A seguir o programa Reator Adiabático Rigoroso será apresentado de acordo com a ordem de execução dos cálculos.

Os resultados dos testes de cada corrida são analisados conjuntamente e os dados de entrada para cada teste são: (T0) as temperaturas iniciais, (P) a pressão total, (Qmi) a vazão mássica de cada corrente, (Ci0) a concentração inicial, (Cif) a concentração final de cada reagente e as (Tex) temperaturas dos termopares internos.

Primeiramente, para cada subdivisão, a evolução da conversão é calculada a temperatura e PPH2 constantes. Calculam-se os balanços de energia e massa, determinando a temperatura e PPH2 do próximo segmento. O processo segue até que o comprimento final do reator seja atingido. Obviamente, quanto maior o número de segmentos do leito, maior a precisão dos cálculos.

A função objetivo a ser minimizada, conforme mostrado na Equação 4.20, é resultante das variações de entalpias devidas ao calor de reação liberado. Comparam-se os calores gerados pelas reações com os calores calculados com as medidas de temperatura disponíveis experimentalmente.

$$Fob = \sum_{\text{Teste}=1}^4 \left\{ \sum_{k=1}^5 \left[\left(X_{i(k+1)}^C - X_{i(k)}^C \right) \times C_i^0 \times \Delta H_{r_i} \right] * Q_v - (H_{k+1} - H_k) \right\}^2$$

Equação 4.20

A Equação 4.20 pode ser simplificada na forma da Equação 4.21.

$$Fob = \sum (\Delta \text{Calor}_{\text{cal}} - \Delta \text{Calor}_{\text{ex}})^2$$

Equação 4.21

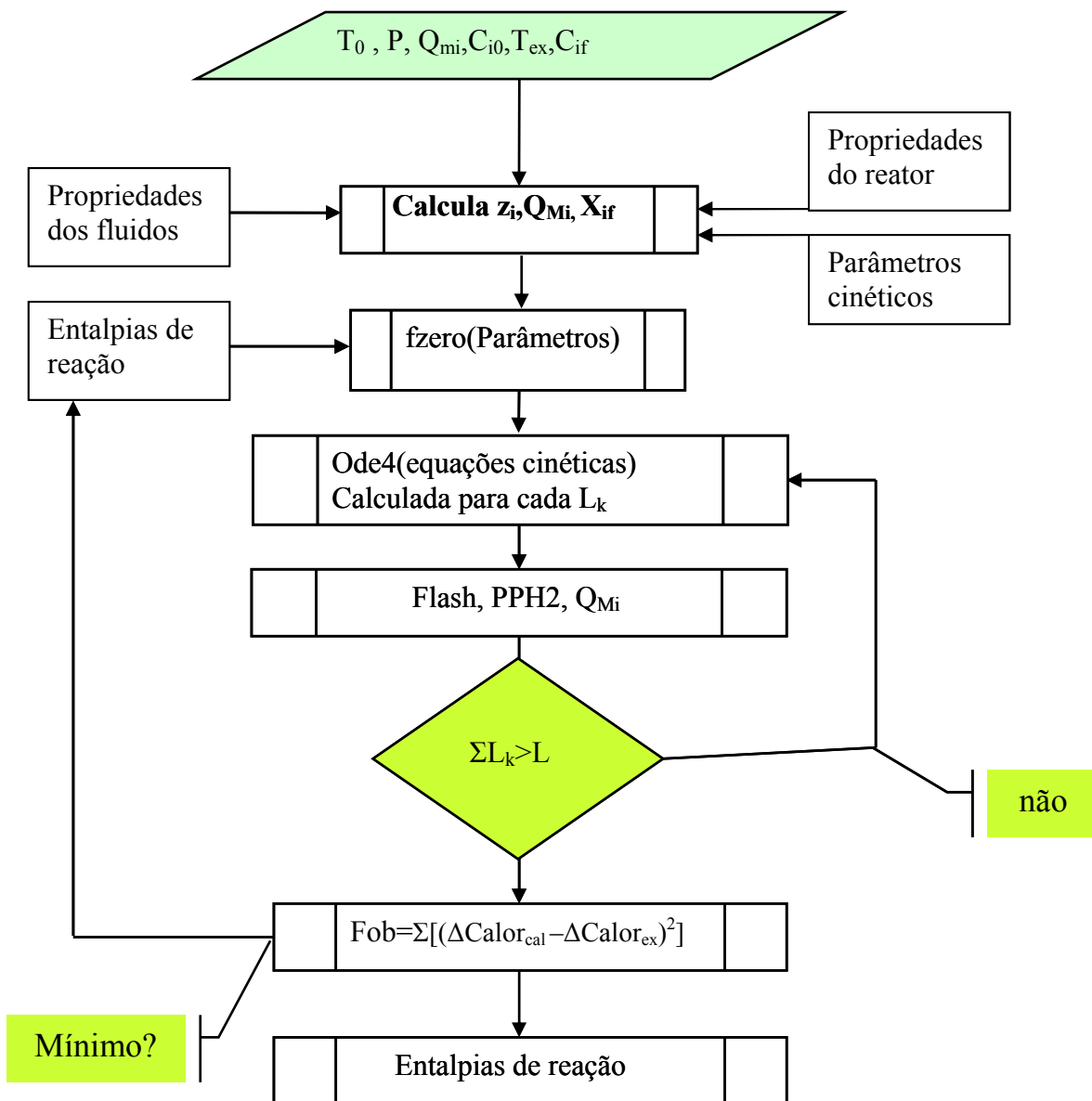


Figura 4.3 - Cálculo do Reator Adiabático Rigoroso

4.4.9) Cálculo do Reator Adiabático Industrial

O cálculo do reator industrial, ilustrado na Figura 4.4, parte do pressuposto de que todos os parâmetros já foram determinados e de que o modelo representa adequadamente o desempenho de um reator industrial. Os pontos de destaque são que o reator industrial é dividido em dois leitos e entre eles é injetada uma corrente de gás de reciclo (*quench*), que é misturada com o produto do primeiro leito catalítico com o objetivo de reduzir a temperatura de entrada do segundo leito catalítico. Outro ponto a destacar é que os testes em piloto foram feitos com catalisador virgem, enquanto que o catalisador da unidade industrial já sofreu algum grau de desativação. Portanto, antes de verificar a validade dos calores de reação determinados em piloto, o fator de correção da conversão (α) deve ser estimado. O fator α engloba os efeitos da desativação não seletiva do catalisador e as diferenças hidrodinâmicas que existem entre o reator piloto e o industrial. Ressalta-se que o reator industrial foi subdividido em 200 frações, de acordo com a série definida pela Equação 4.19.

Os dados de entrada são: a temperatura inicial de cada teste, pressão, vazão mássica de cada componente, concentração inicial dos reagentes, perfil de temperatura experimental e concentração final dos reagentes. Posteriormente, o programa acessa o banco de dados para obter informações sobre as propriedades do reator, as propriedades dos compostos e os parâmetros cinéticos, incluindo os calores de reação. A função objetivo desse programa é somatório dos quadrados das diferenças das conversões calculadas com as conversões experimentais, conforme definido na Equação 4.22. Destaca-se que a conversão de todos os compostos foram computados simultaneamente.

$$F_{ob} = \sum [X_i - X_{ie}]^2 \quad \text{Equação 4.22}$$

A Equação 4.22 foi minimizada utilizando a função FZERO atuando no parâmetro α que multiplica as taxas globais de reação indistintamente conforme Equação 4.23., uma interpretação do significado do parâmetro alfa será apresentada na seção 5.4.

$$r_i^{\text{industrial}} = \alpha \times r_i \quad \text{Equação 4.23}$$

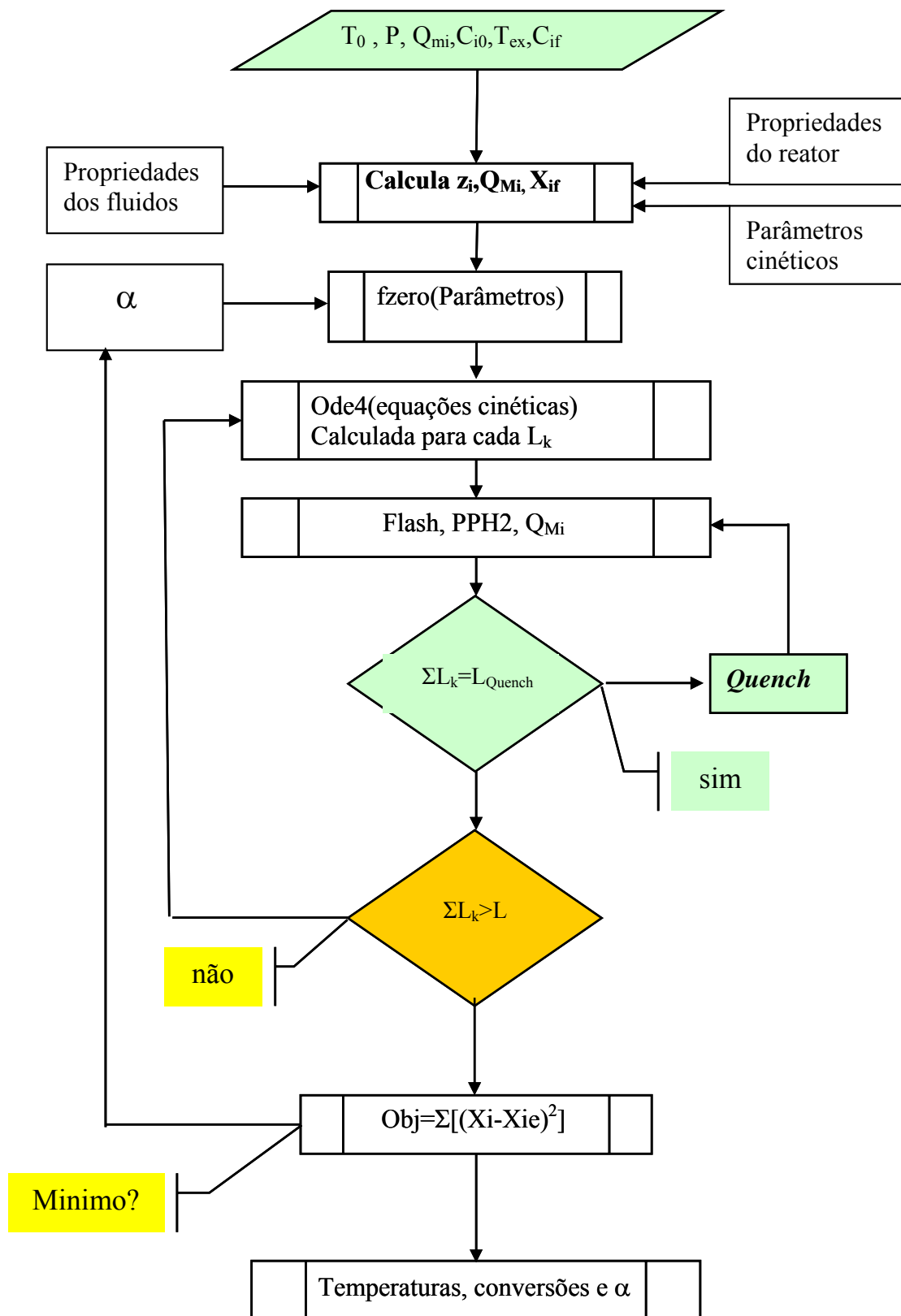


Figura 4.4 - Cálculo do Reator Adiabático Industrial

Capítulo 5 - Resultados e Discussões

5.1) Resultados da Modelagem Cinética

Os modelos cinéticos foram levantados com os dados experimentais obtidos na corrida isotérmica CI-1. Os principais resultados dos balanços materiais dos testes estão apresentados nas Tabelas B.11 e B.12 do Anexo B. A partir das análises físico-químicas de carga e dos produtos hidrogenados, bem como dos balanços de massa dos testes da corrida, foram determinadas as conversões das reações de HDS, HDN e HDA, conforme mencionado na seção 4.2. As pressões parciais de hidrogênio foram calculadas nas condições de saída do reator, utilizando a metodologia descrita na seção 4.4.6.

No processo de HDT, os compostos sulfurados e nitrogenados reagem, gerando gás sulfídrico e amônia, respectivamente. Os compostos aromáticos são hidrogenados, de forma que o carbono aromático se transforma em carbono naftênico. As olefinas são também hidrogenadas, produzindo os compostos saturados. Além disso, ocorre em menor extensão a formação de gases leves, especialmente metano, etano, propano, n-butano, iso-butano, n-pentano e iso-pentano. Os gases apresentados são produtos das reações de hidrogenólise entre ligações C-C.

A avaliação inicial que deve ser realizada é a análise estatística dos pontos de repetição (testes 2, 18, 19 e 20), que foram realizados na seguinte ordem cronológica 2, 6, 8, e 19 (ver Tabela B.9 e Tabela B.10) respectivamente. As médias e as variâncias das conversões desses pontos estão apresentadas na Tabela 5.1. O teste 2 apresentou atividade mais elevada para as reações de HDS e HDA, contribuindo assim para o aumento da variância das conversões dessas reações. De fato, no processo de HDT, o catalisador normalmente apresenta maior atividade no início da corrida. As médias e as variâncias das respostas para os pontos 18, 19 e 20 também são apresentadas na Tabela 5.1. Observa-se pela redução drástica na variância que o catalisador não sofreu desativação significativa ao longo da execução dos demais testes. Os dados sugerem que os erros de medida são relativamente pequenos e iguais a $\pm 0,5$, ± 5 e ± 1 para as conversões de enxofre, nitrogênio e aromáticos respectivamente, com 95% de confiança.

Tabela 5.1			
Análise Estatística dos Testes de Repetição			
Conversões	Enxofre	Nitrogênio	Aromático
Média amostral	90,1	30,7	20,9
Variância amostral (s^2)	6,2	8,9	9,9
Intervalo de Confiança de s^2			
Limite Inferior	2,0	2,9	3,2
Limite Superior	86,1	123,6	138,1
Média amostral (*)	88,9	29,5	19,3
Variância amostral (s^2) (*)	0,05	5,36	0,22
Intervalo de Confiança de s^2 (*)			
Limite Inferior (*)	0,01	1,45	0,06
Limite Superior (*)	2,10	211,9	8,56
(*) Calculado sem considerar o Teste 2 (dois graus de liberdade)			

A consistência dos dados deve ser verificada antes do processo de ajuste dos parâmetros dos modelos. As reações de HO apresentaram conversão total, de modo que serão discutidas apenas as reações de HDS, HDN e HDA. As Figuras 5.1 a 5.8 mostram as variações dos teores de enxofre, nitrogênio e aromáticos como função de temperatura, pressão e velocidade espacial. Os resultados apresentaram o comportamento esperado; ou seja, os teores de nitrogênio e enxofre diminuem com o aumento da temperatura, mantidas constantes a pressão e a velocidade espacial. Além disso, os teores de nitrogênio e enxofre aumentam com o aumento da velocidade espacial, mantidas constantes a pressão e a temperatura. Finalmente, os teores de nitrogênio e enxofre diminuem com o aumento da pressão, mantidas constantes a velocidade espacial e a temperatura.

Uma análise cuidadosa da Figura 5.7 mostra a variação reversibilidade da reação de HDA, já que ocorre aumento do teor de carbono aromático com o aumento da temperatura. Ressalta-se que, nesse caso, as conversões estão muito próximas e que os erros nos cálculos são grandes. Dessa forma não é possível quantificar o grau de reversibilidade da reação.

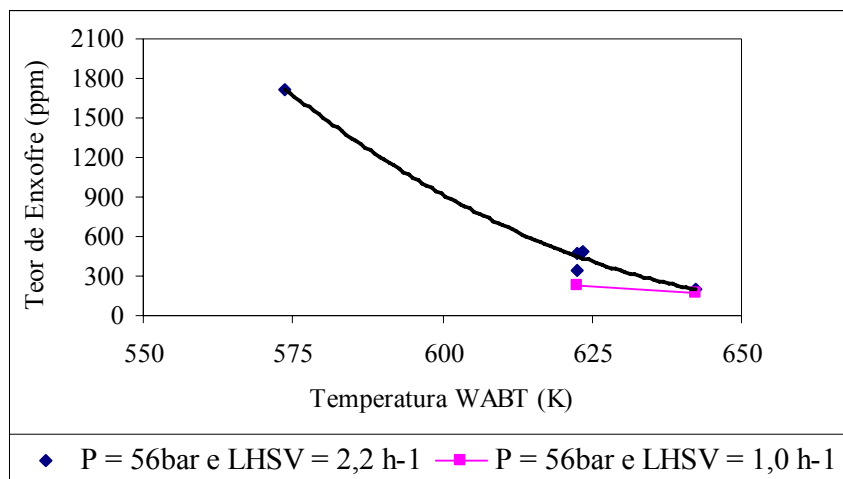


Figura 5.1 – Variação do Teor de Enxofre com a Temperatura – Baixa Pressão

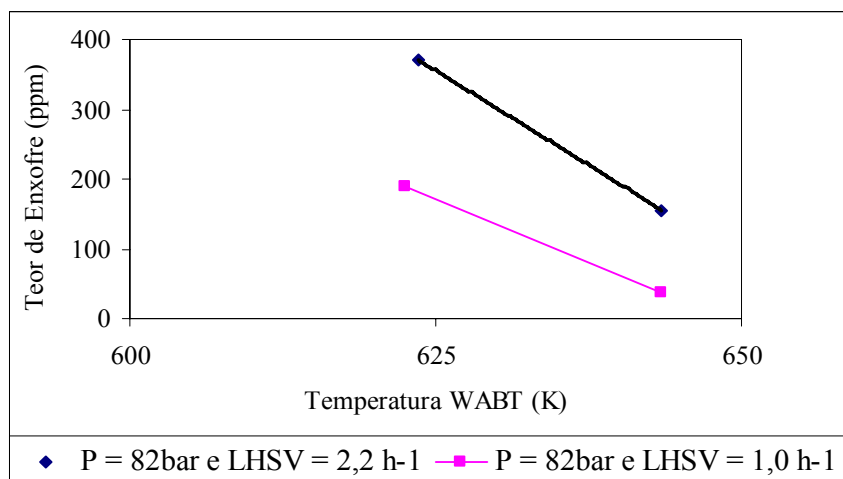


Figura 5.2 – Variação do Teor de Enxofre com a Temperatura – Alta Pressão

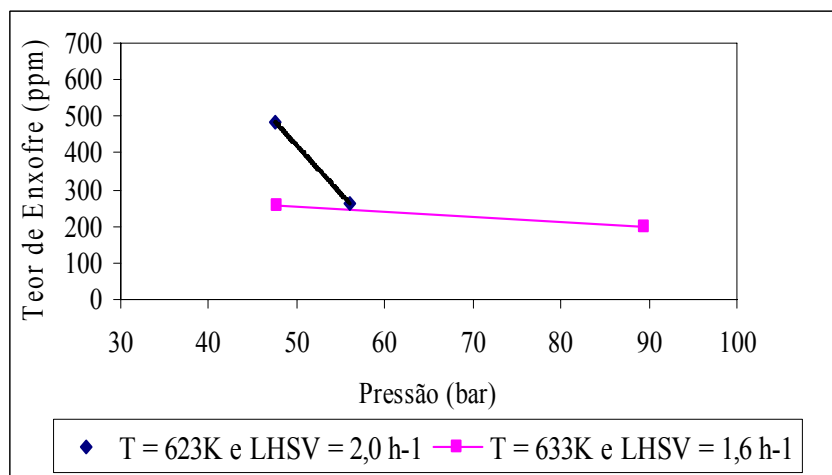


Figura 5.3 – Variação do Teor de Enxofre com a Pressão

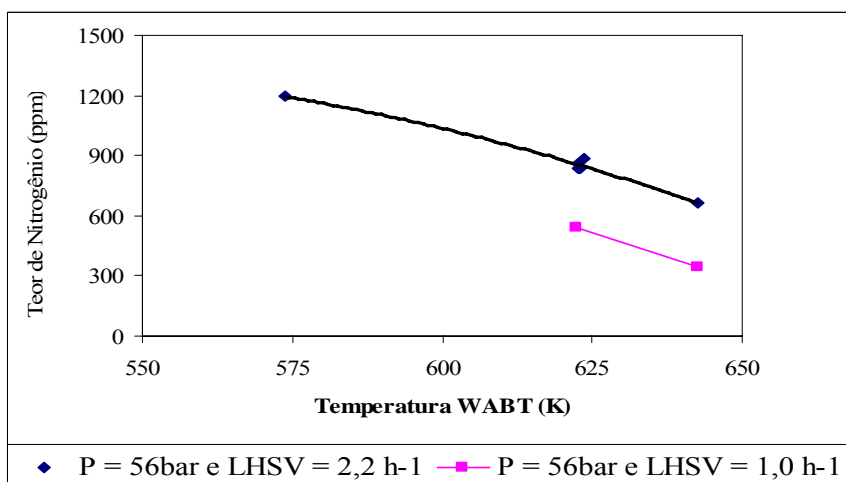


Figura 5.4 – Variação do Teor de Nitrogênio com a Temperatura – Baixa Pressão

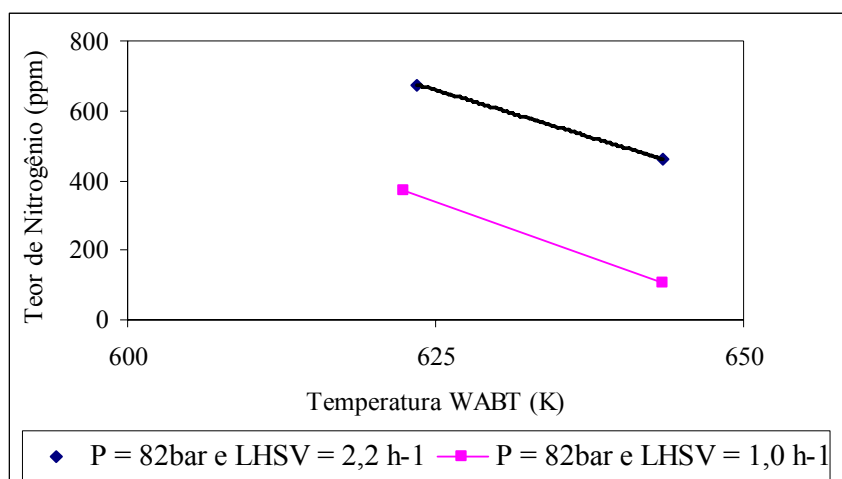


Figura 5.5 – Variação do Teor de Nitrogênio com a Temperatura – Alta Pressão

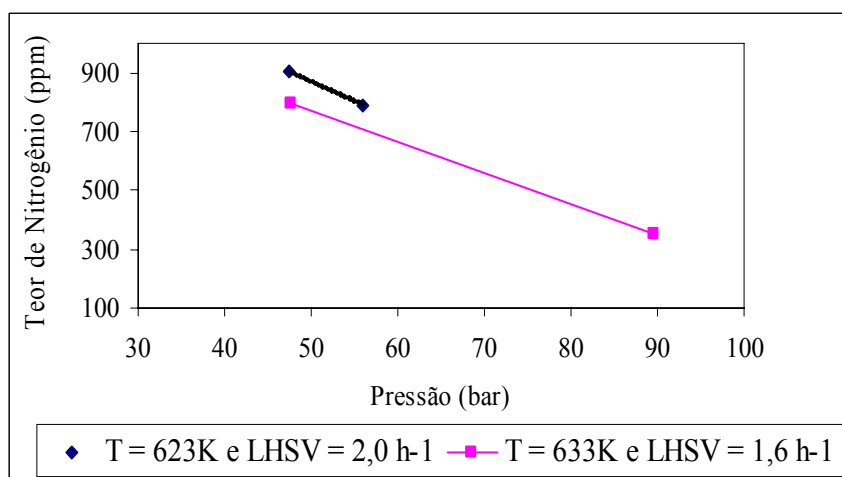


Figura 5.6 – Variação do Teor de Nitrogênio com a Pressão

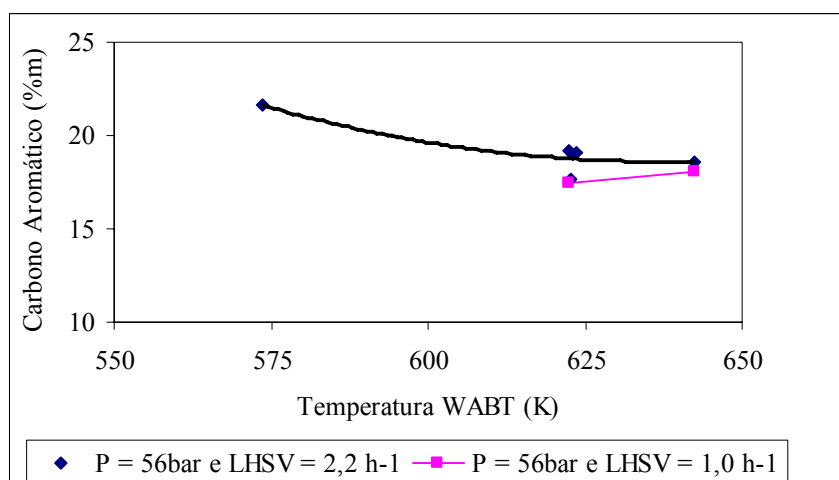


Figura 5.7 – Variação do Carbono Aromático com a Temperatura Baixa Pressão

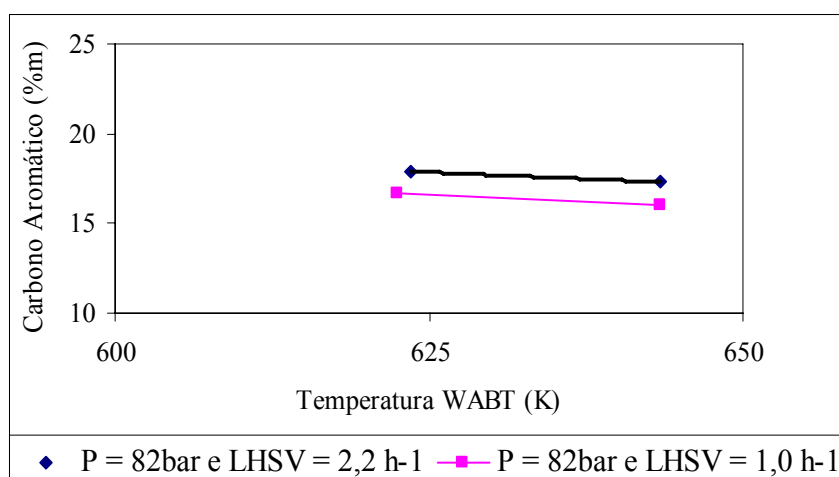


Figura 5.8 – Variação do Carbono Aromático com a Temperatura Alta Pressão

Após realizar a análise de tendências dos resultados em função das variáveis operacionais do processo, foi feito o ajuste dos modelos cinéticos propostos. Os parâmetros dos modelos cinéticos foram estimados como descrito na seção 4.4.7.

A qualidade dos ajustes dos modelos pode ser observada nas Figuras 5.10, 5.11 e 5.12, que mostram as conversões calculadas em função das conversões experimentais para as reações de HDS, HDN e HDA, respectivamente. A faixa de variação obtida para a conversão de HDS é estreita, pois a maioria dos dados apresenta conversão entre 90 e 100%. A conversão de HDA também apresenta uma variação pequena, pois os resultados distribuem-se basicamente entre 17 e 33%. A variação da conversão de HDN,

ao contrário do que ocorre com as duas reações anteriores, apresenta-se bem distribuída entre 25 e 91%. Apesar disso, os ajustes podem ser considerados muito bons em todos os casos e comparáveis aos erros experimentais. Parece claro que os modelos propostos são capazes de descrever adequadamente o comportamento do sistema reacional.

As variações implementadas nas condições operacionais (pressão, temperatura e velocidade espacial) foram mais favoráveis ao estudo de conversão de HDN, ao passo que levaram a conversões mais baixas de HDA e mais altas de HDS. Essa é uma característica do processo de HDT, pois os compostos sulfurados são mais reativos do que os nitrogenados, que por sua vez são mais reativos do que os aromáticos.

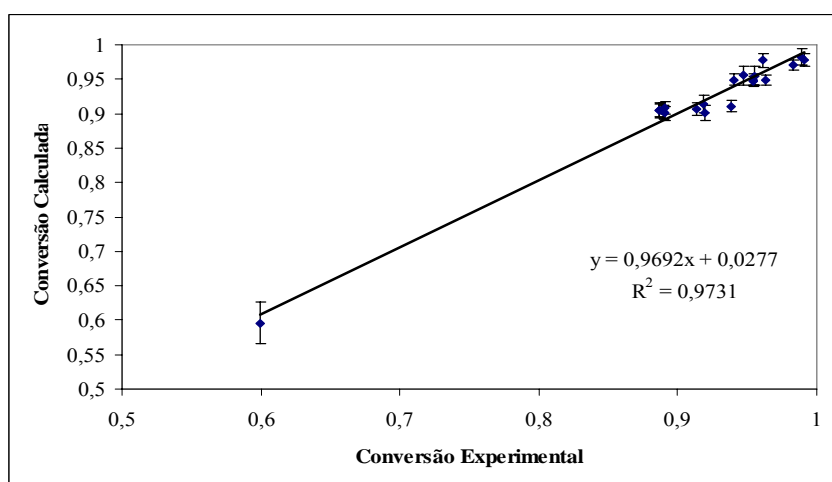


Figura 5.9 - Qualidade de Ajuste do Modelo de HDS

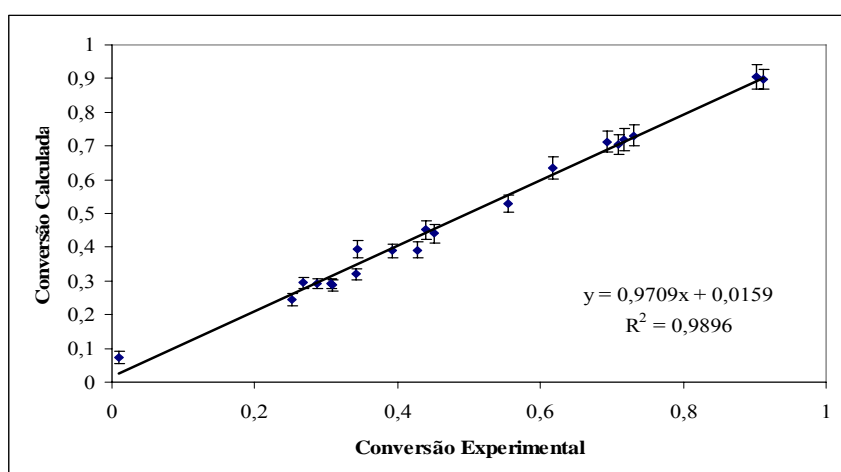


Figura 5.10 - Qualidade de Ajuste do Modelo de HDN

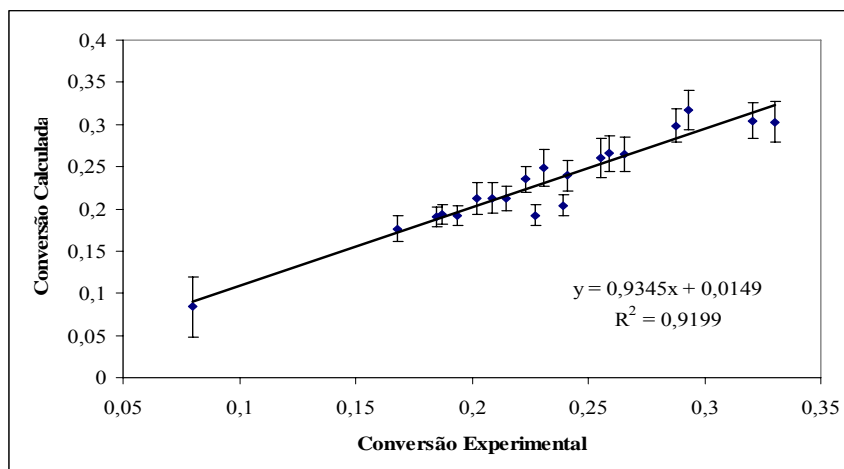


Figura 5.11 - Qualidade de Ajuste do Modelo de HDA

Os parâmetros reparametrizados e seus respectivos intervalos de 95% de confiança estão apresentados na Tabela 5.2. Comparando-se as variâncias dos modelos (Tabela 5.2), com as variâncias estimadas pelas repetições (Tabela 5.1), verifica-se que as variâncias são semelhantes, indicando que os modelos são adequados para representar o processo, e que a desativação do catalisador não teve impacto significativo sobre a atividade catalítica.

Os parâmetros obtidos para as conversões são significativos em todos os casos, ou seja, o valor zero não se encontra no intervalo de confiança do parâmetro, indicando que os parâmetros são estatisticamente diferentes de zero. A única exceção a esse comentário é o parâmetro cinético da reação direta de HDA (koar), ilustrando a importância da reação reversível no processo.

Comparando os resultados apresentados na Tabela 5.2 com os valores apresentados na Tabela 2.6, fica claro que as ordens de reação encontradas nesse estudo são compatíveis com as apresentadas na literatura. Quando se compara os resultados apresentados na Tabela 5.3 com os valores apresentados na Tabela 2.6, observa-se que as energias de ativação para as reações de HDS e HDN determinadas experimentalmente são comparáveis com os valores encontrados na literatura. Outro

ponto que merece destaque é o modelo de HDS apresentar ordem zero com relação a PPH₂, apesar de valores semelhantes serem relatados na literatura (ver Tabela 2.6), esse fato pode ser explicado pela baixa severidade das condições operacionais dos testes e pela composição das cargas utilizadas, que são compostas de destilados e possuem baixa concentração de compostos de enxofre mais refratários.

A energia de ativação para a reação de HDA apresentou valor inferior ao mostrado na Tabela 2.6., podendo indicar que nas condições experimentais utilizadas, os compostos aromáticos mais reativos (tri e di-aromáticos) foram convertidos, mas a pressão de hidrogênio não foi elevada suficientemente para hidrogenar os compostos menos reativos (mono-aromáticos) (ver Figura 5.7 e Figura 5.8).

Tabela 5.2				
Principais Resultados da Estimação dos Parâmetros				
HDS	Parâmetros	$\sigma_{\text{parâmetro}}$	Limite inferior	Limite superior
mS	1,88	0,23	1,4	2,4
koS	5,05	0,89	3,2	6,9
ErS/R	19,8	3,11	13,2	26,3
Onde: Tref = 627K e $\sigma^2_{\text{modelo}} = 2,1$				
HDN	Parâmetros	$\sigma_{\text{parâmetro}}$	Limite inferior	Limite superior
n	1,31	0,11	1,1	1,6
mN	0,92	0,10	0,70	1,14
koN	-5,40	0,42	-6,3	-4,5
ErN/R	17,9	1,41	14,9	20,9
Onde: Tref = 627K e $\sigma^2_{\text{modelo}} = 7,2$				
HDA	Parâmetros	$\sigma_{\text{parâmetro}}$	Limite inferior	Limite superior
nar	0,28	0,049	0,18	0,39
koar	0,67	0,300	-0,038	1,4
Ear/R	15,1	2,76	9,2	20,9
konf	1,29	0,29	0,67	1,9
Enf/R	17,3	3,5	9,8	24,8
Onde: mar = 1, Tref = 680K e $\sigma^2_{\text{modelo}} = 3,5$				

Tabela 5.3		
Parâmetros Cinéticos da Equação de Arrhenius		
Reação de HDS		
Parâmetros	Unidades	Valor Estimado
koS	$l^{0,88}/(mol^{0,88}*s)$	1,64E+07
ErS	kJ/mol	103
Reação de HDN		
Parâmetros	Unidades	Valor Estimado
koN	$mol^{0,08}/(l^{0,08}*bar^{1,31}*s)$	7,2E+01
ErS	kJ/mol	93
Reação de HDA		
Parâmetros	Unidades	Valor Estimado
kar	$1/(bar^{0,28}*s)$	1,9E+03
Ear	kJ/mol	85
knf	1/s	3,4E+04
Enf	kJ/mol	98

5.2) Resultados da Corrida Adiabática CA-1

Os resultados dos balanços materiais dos testes da corrida adiabática CA-1 estão apresentados na Tabela B.11 do Anexo B. Verifica-se que o rendimento de hidrocarbonetos na fase gasosa é bastante reduzido, indicando que o hidrocraqueamento não é uma reação importante nas condições operacionais utilizadas. De fato, as curvas de destilação dos produtos são semelhantes à curva de destilação da carga, confirmando que a reação de HCC não ocorre em extensão significativa, não sendo por isso considerada na simulação do processo.

Vale a pena lembrar que a carga da corrida adiabática CA-1 é igual à carga da corrida isotérmica CI-1. Assim, tendo em vista que ocorreu a conversão total da reação de hidrogenação de olefinas (HO) nos testes isotérmicos, as análises de número de bromo dos produtos hidrogenados dos testes adiabáticos não foram efetuadas e a conversão total de HO foi assumida nesses estudos. Outro aspecto importante é a baixa conversão de compostos aromáticos, devido principalmente à baixa pressão operacional. Esse comportamento está de acordo com os resultados encontrados nos testes isotérmicos.

Antes de iniciar a etapa de estimação dos parâmetros, os resultados da corrida CA-1 devem ser avaliados para verificar se as conversões e o perfil de temperatura foram afetados de forma significativa pelas trocas de energia axial e radial e/ou pela distribuição de tempo de residência.

A distribuição do tempo de residência (difusão axial) poderia ter afetado de modo significativo os resultados das reações de HDS e HDN obtidas na corrida. Para fazer essa análise foram calculados os Pe com a correlação de Papayannakos et al. (1992). Combinando esses valores com a correlação usada para cálculo do comprimento crítico mínimo do leito catalítico proposto por Gierman (1988), apresentadas no Capítulo 2, verificou-se que o comprimento de leito utilizado estava adequado ao comprimento mínimo previsto (ver Tabela 5.4), os valores de comprimento superiores ao mínimo determinados para alguns testes para a reação de HDS, podem ser explicados pelas elevadas conversões obtidas e que são fortemente impactadas pela precisão da análise de enxofre, portanto conclui-se que o efeito da difusão axial pode ser desconsiderado.

Tabela 5.4					
Corrida CA-1: Análise da Adiabaticidade e do Comprimento Mínimo					
		Teste1	Teste2	Teste3	Teste4
Pe		44	44	44	44
Bo		0,11	0,11	0,11	0,11
Lmin(HDS)	m	0,84	1,24	1,49	0,81
Lmin(HDN)	m	0,07	0,16	0,19	0,05
ΔH_{rt}	kJ	145	81	78	146
$\Delta_{ad,app}$		0,02	0,08	0,11	0,02
$\Delta_{ad,r}$		0,01	0,05	0,05	0,01
$\Delta_{ad,rmax}$		0,02	0,03	0,03	0,02
Obs.: Variação de temperatura considerada $\Delta T=2K$ e $L=0,93m$					

Quanto à adiabaticidade, verifica-se que número $\Delta_{ad,app}$, introduzido no Capítulo 2, apresenta valores inferiores a 0,2 para todos os testes, indicando que a perda eventual de calor não pode ser detectada. O número $\Delta_{ad,r}$, introduzido no Capítulo 3,

apresenta valores próximos ao valor considerado máximo, indicando que a taxa de transferência de calor radial também não é significativa.

Após a certificação que os resultados dos testes não devem ter sido afetados pelas características físicas do reator e da fornalha, iniciou-se a etapa de simulação do reator adiabático. A simulação foi realizada em duas fases: o cálculo simplificado e o cálculo rigoroso. A primeira fase inicia-se com o ajuste de um conjunto de polinômios de segundo grau aos perfis de temperaturas experimentais obtidos ao longo do leito. Esse método já foi empregado na literatura para estimativa da temperatura média do reator (Stefanidis *et al.*, 2005). As curvas interpoladas estão apresentadas na Figura 5.12.

Baseado nos perfis de temperatura interpolados e nos modelos cinéticos isotérmicos, cujas constantes estão apresentadas na Tabela 5.2, foram calculadas as conversões na saída do reator. Esses valores encontram-se na Tabela 5.5, juntamente com os valores experimentais. O efeito de vaporização de carga foi desprezado no cálculo simplificado. Em todos os casos, os desvios são comparáveis à flutuação experimental mostrando a adequação da proposta de modelagem apresentada.

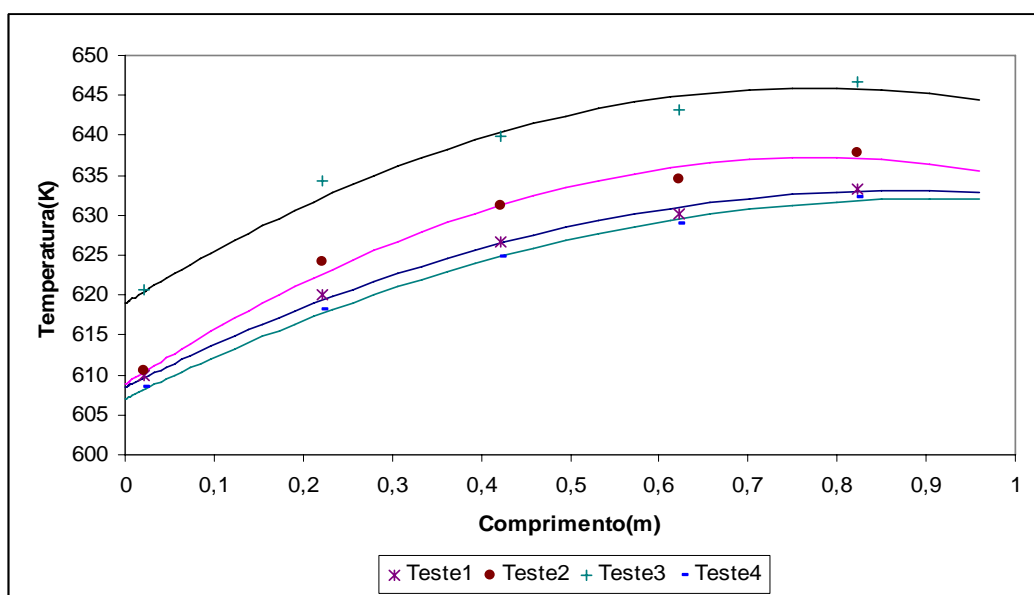


Figura 5.12 - Perfil de Temperatura ao Longo do Reator – Ajuste Polinomial

Tabela 5.5									
Conversões Experimentais e Calculadas para a Corrida CA-1									
Simulação Simplificada									
	Enxofre			Nitrogênio			Aromático		
	X ^c	X ^e	dif	X ^c	X ^e	dif	X ^c	X ^e	dif
Teste1	91,3	93,4	-2,1	33,3	37,9	-4,6	17,1	22,3	-5,2
Teste2	96,5	97,9	-1,4	62,8	63,5	-0,7	23,8	25,4	-1,6
Teste3	97,5	99,1	-1,6	72,7	70,8	1,9	23,5	25,6	-2,1
Teste4	90,8	92,3	-1,5	31,8	27,1	4,7	16,7	21,2	-4,5

Apesar dos desvios pequenos, verificou-se a necessidade de reajustar os parâmetros cinéticos do modelo de HDA, para reduzir um pouco mais os desvios entre conversões calculáveis e experimentais. A Tabela 5.6 apresenta os parâmetros do modelo de HDA da corrida isotérmica juntamente com os novos valores estimados. Verificou-se a necessidade de se alterar apenas os parâmetros reparametrizados referentes às constantes da taxa, mas as mudanças implementadas nos novos parâmetros estão dentro da faixa de 95% de confiança dos parâmetros determinados no modelo isotérmico.

Tabela 5.6		
Parâmetros do modelo de HDA - Corrida CI-1 e Corrida CA-1		
Parâmetros	HDA (corrida isotérmica CI-1)	HDA (corrida adiabática CA-1)
Tref(K)	680	680
nar	0,28	0,28
mar	1,0	1,0
kar	0,67	1,06
Ear/R	15,1	15,1
knf	1,29	1,67
Enf/R	17,3	17,3

O passo seguinte foi o cálculo rigoroso de simulação do reator adiabático. A corrida CA-1 tem quatro testes experimentais e três parâmetros a serem estimados (calores de reação de HDS, HDN e HDA). O processo de estimativa se mostrou viável apenas após fixação de um valor pré-definido para o calor de reação de HDN, transformando o problema de ajuste a dois parâmetros. Isso ocorre porque o impacto do calor de reação de HDN sobre o perfil de temperatura é pequeno, devido à baixa concentração de nitrogênio na carga. Como não foi possível determinar um modelo reacional para as olefinas, pois se obteve conversão total em todos os experimentos, o calor liberado pela hidrogenação foi estimado em 141 kJ/mol, conforme Tabela 4.5. De acordo com o consumo de hidrogênio calculado na Tabela B.11 localizada no Anexo B, é possível calcular a energia total liberada nos testes que estão apresentadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7					
Energia liberada Pelas Reações de HO					
Parâmetro	Unidade	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Energia liberada, ΔH_{rHO}	kJ	20,4	9,8	10,0	20,6

Devido à elevada taxa de reação das olefinas, a energia de reação das olefinas foi distribuída de forma que a maior parte fosse liberada logo no início do leito catalítico. Para tanto, utilizou-se a mesma série de potência empregada no fracionamento do leito, descrita no Capítulo 4, adaptada conforme a Equação 5.3, descrita a seguir para cada teste.

$$\Delta H_{rHO_k} = \frac{6 \times (N_{fra} + 1 - k)^2}{N_{fra} \times (N_{fra} + 1) \times (2 \times N_{fra} + 1)} \times \Delta H_{rHO} \quad \text{Equação 5.3}$$

onde N_{fra} representa o número de divisões do leito.

A avaliação do perfil de temperatura calculado com as temperaturas experimentais, mostrados na Figura 5.13, indica uma boa concordância dos resultados experimentais com o modelo proposto.

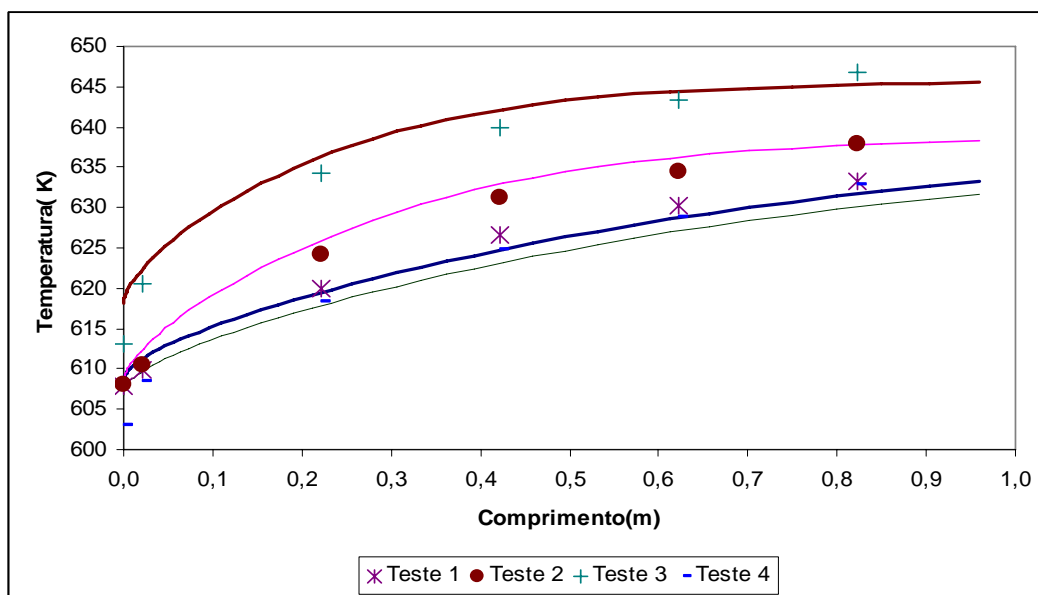


Figura 5. 13 - Perfil de Temperatura ao Longo do Reator – Ajuste Rigoroso

A Tabela 5.8 traz os resultados da simulação rigorosa para as reações de HDS, HDN e HDA. Comparando-se as Tabelas 5.5. e 5.8., observa-se que a simulação rigorosa implementa uma melhoria significativa na estimativa das conversões de HDS e HDA. Os desvios observados são comparáveis aos erros experimentais. A elevada diferença apresentada pelo teste1 para a conversão de HDN pode ser explicada pela maior atividade do catalisador no início da corrida.

Tabela 5.8									
Conversões Experimentais e Calculadas para a Corrida CA-1									
Simulação Rigorosa									
Testes	Enxofre			Nitrogênio			Aromático		
	X ^c	X ^e	dif	X ^c	X ^e	dif	X ^c	X ^e	dif
Teste1	92,9	93,4	-0,5	30,4	37,9	-7,5	20,6	22,3	-1,7
Teste2	97,5	97,9	-0,4	61,1	63,5	-2,4	25,1	25,4	-0,3
Teste3	98,1	99,1	-1,0	70,5	70,8	-0,3	24,1	25,6	-1,5
Teste4	92,5	92,3	0,2	28,9	27,1	1,8	20,2	21,2	-1,0

Os parâmetros ajustados, que correspondem aos calores de reação de enxofre e aromáticos, estão relacionados na Tabela 5.9. Uma comparação entre os valores estimados pela simulação (Tabela 5.9) e os valores calculados para compostos modelo

(ver Tabela 4.4 no Capítulo 4) permite concluir que os valores estimados estão dentro de uma faixa de valores esperados para as reações em questão, tendo em vista que a carga é uma mistura complexa de hidrocarbonetos.

Tabela 5.9					
Calores de Reação Determinados para a Corrida CA-1					
	Unidade	Enxofre	Nitrogênio	Caromático	Olefinas
Calor de Reação	kJ/mol	-150	-171	-29	-141

Para representar a evolução da conversão ao longo do leito catalítico, foram selecionados os resultados obtidos com o teste 3, que estão apresentados na Figura 5.14. Verifica-se que, por apresentar uma maior taxa de reação, os compostos sulfurados reagem rapidamente, atingindo 80% de conversão ao longo de apenas 20% do leito catalítico. Os compostos nitrogenados são mais difíceis de reagir e são convertidos a uma taxa praticamente constante ao longo de quase todo o leito, ao passo que os compostos aromáticos aparentemente atingem um patamar de equilíbrio em torno de 50% do leito.

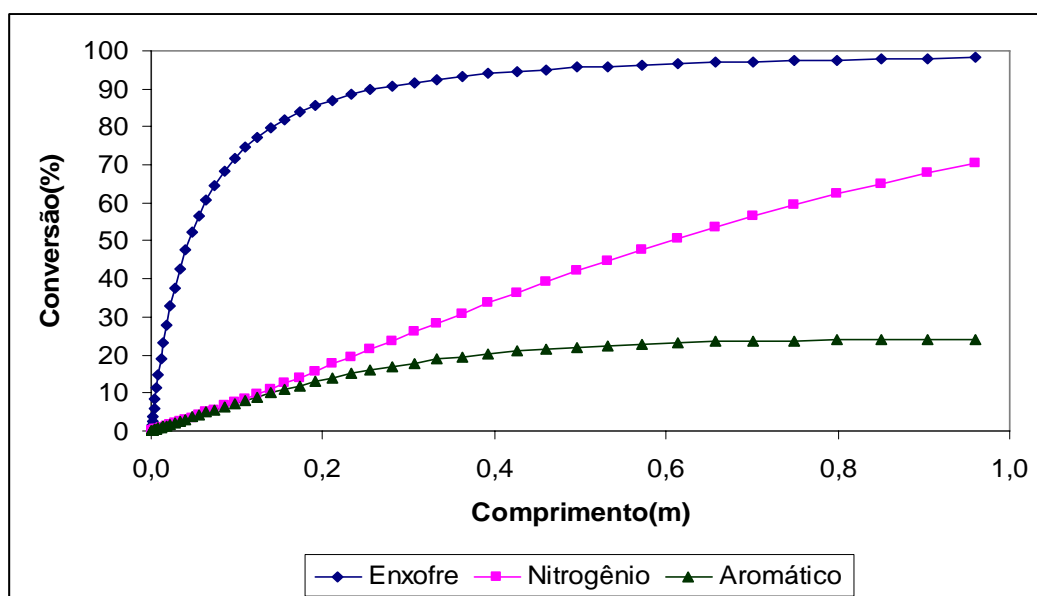


Figura 5. 14- Perfil de Conversões ao Longo do Leito Catalítico

Novamente utilizando o teste 3 como referência, verifica-se que a maior parte do hidrogênio é consumida antes da metade do leito, conforme indicado na Figura 5.15. Além disso, observa-se que a evolução de temperatura (ver Figura 5.15) não afeta significativamente a vaporização da carga, não alterando de forma sensível a pressão parcial de hidrogênio. Portanto, a premissa adotada na análise dos resultados da corrida CI-1, em que se admite que a pressão parcial de hidrogênio é constante, está adequada. Vale a pena ressaltar que as conclusões acima se aplicam apenas à carga utilizada nesse estudo e podem variar, em função das condições operacionais. Apesar disso, os resultados devem ser muito parecidos quando grande excesso de hidrogênio é usado, como usualmente feito durante a operação industrial.

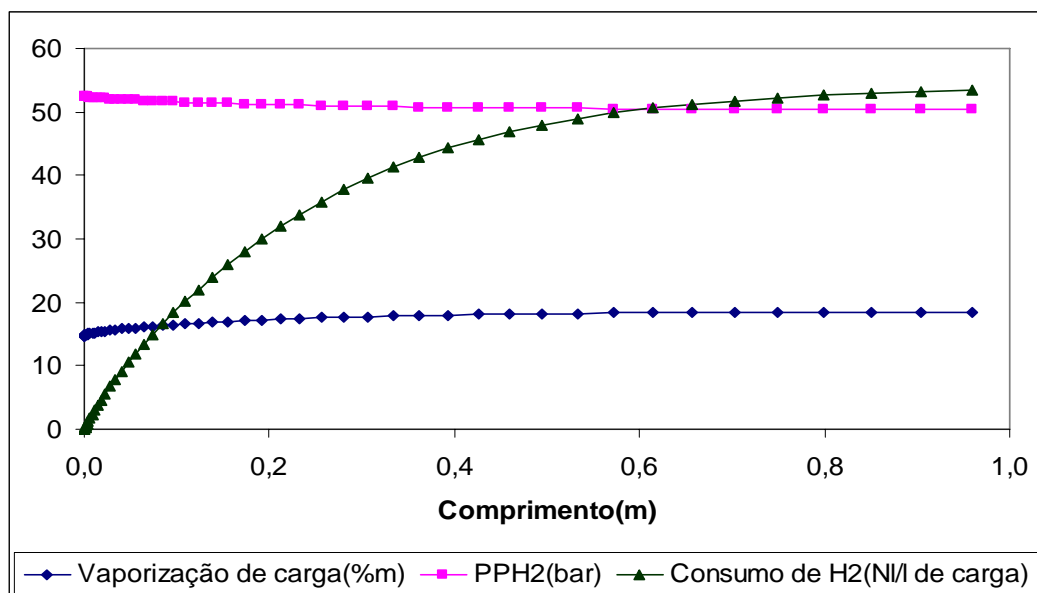


Figura 5.15 - Perfil de Variáveis Importantes Longo do Leito Catalítico

5.3) Resultados da Corrida Adiabática CA-2

Os resultados dos balanços materiais dos testes da corrida adiabática CA-2 estão apresentados na Tabela B.12 do Anexo B. Vale a pena lembrar que a carga dessa corrida é diferente da carga utilizada nas duas corridas descritas anteriormente (CI-1 e

CA-1). Além disso, não é redundante recordar que a necessidade dessa nova corrida surgiu da possibilidade de comparação entre os dados da unidade piloto e da unidade industrial. Assim, como a unidade industrial processava uma carga mais leve, foram necessários novos testes de comparação.

Os resultados obtidos com a nova carga apresentaram baixo rendimento de hidrocarbonetos na fase gasosa, indicando novamente que o hidrocraqueamento não é uma reação importante nas condições operacionais utilizadas (ver Tabela B.12 do Anexo B). Além disso, as reações de hidrogenação de olefinas também não foram consideradas, pois nesse caso a carga não continha compostos olefínicos. Quanto à conversão de aromáticos, verifica-se que ela foi maior do que as conversões obtidas durante a corrida CA-1, possivelmente devido às diferenças de composição inerentes aos tipos de compostos aromáticos.

Antes de iniciar a estimação dos parâmetros cinéticos, os testes da corrida CA-2 foram avaliados quanto à dispersão axial e à perda de calor. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.10. Como no caso da corrida CA-1, a dispersão axial e as perdas de calor não parecem ter afetado significativamente o teste.

Tabela 5.10					
Corrida CA-2: Análise da Adiabaticidade e do Comprimento Mínimo					
		Teste1	Teste2	Teste3	Teste4
Pe		43	43	43	44
Bo		0,10	0,10	0,10	0,10
Lmin(HDS)	m	0,96	1,39	1,68	0,91
Lmin(HDN)	m	0,10	0,20	0,25	0,06
ΔH_{rt}	kJ	107	126	96	99
$\Delta ad,app$		0,05	0,04	0,08	0,06
$\Delta ad,r$		0,03	0,02	0,04	0,04
$\Delta ad,rmax$		0,03	0,02	0,03	0,03
Obs.: Variação de temperatura considerada $\Delta T=2$ K e $L=0,96$ m					

Nessa etapa do trabalho, utilizou-se o mesmo procedimento de simulação do reator adiabático em duas fases (o cálculo simplificado e o cálculo rigoroso). Entretanto, o cálculo simplificado foi realizado com o mesmo modelo levantado com os dados isotérmicos para a carga das corridas anteriores. Por isso, os parâmetros cinéticos foram

reavaliados. Os parâmetros ajustados para os modelos da corrida CA-2 estão apresentados na Tabela 5.11. Uma análise dos resultados permite concluir que os valores dos parâmetros estimados para a carga da corrida CA-1 são muito semelhantes aos novos parâmetros obtidos, mostrando que o efeito da carga sobre os parâmetros não é muito grande, facilitando o processo de estimação.

Tabela 5.11		
Parâmetros dos Cinéticos - Corrida CI-1 e Corrida CA-2		
Parâmetros	HDS (corrida isotérmica CI-1)	HDS (corrida adiabática CA-2)
Tref	627	627
mS	1,88	1,96
nS	0,00	0,42
koS	5,05	5,72
ErS/R	19,8	20,5
Parâmetros	HDN (corrida isotérmica CI-1)	HDN (corrida adiabática CA-2)
Tref	627	627
mN	0,92	1,15
nN	1,31	1,36
koN	-5,40	-3,57
ErN/R	17,9	21,5
Parâmetros	HDA (corrida isotérmica CI-1)	HDA (corrida adiabática CA-2)
Tref	680	680
koar	0,67	0,97
Ear/R	15,1	15,1
nar	0,28	0,28
konf	1,29	0,96
Enf/R	17,3	17,3

A avaliação do perfil de temperatura calculado com as temperaturas experimentais, mostrados na Figura 5.16, indica uma boa concordância dos resultados experimentais com o modelo proposto.

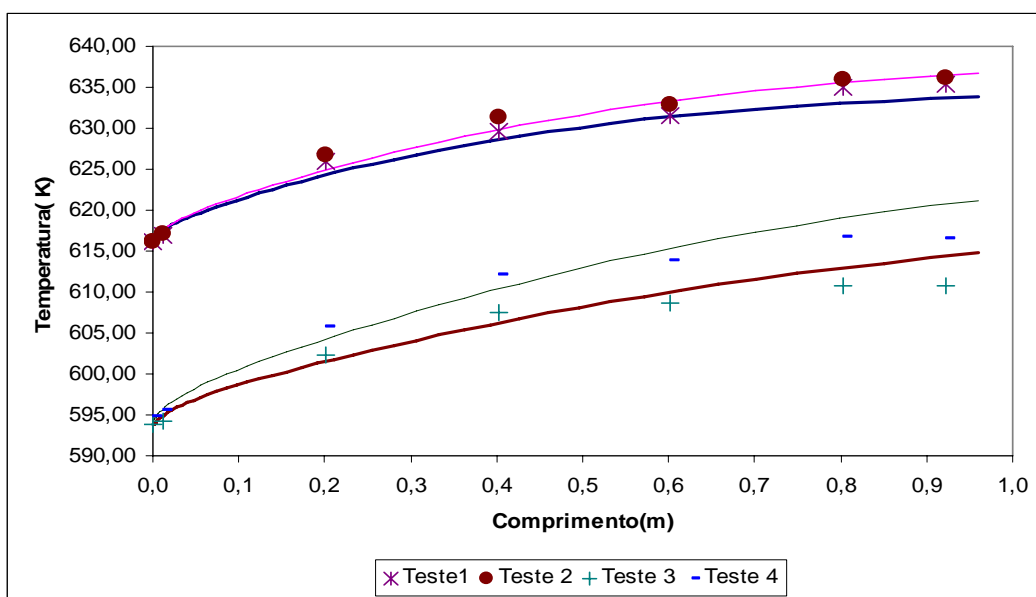


Figura 5. 16 - Perfil de Temperatura ao Longo do Reator – Ajuste Rigoroso

Tabela 5.12 mostra os resultados da simulação rigorosa para as reações de HDS, HDN e HDA. Comparando-se as resultados de conversão, verifica-se que foi possível obter uma adequação satisfatória entre os resultados calculados e os experimentais, comparáveis aos erros experimentais.

Tabela 5.12									
Conversões Experimentais e Calculadas para a Corrida CA-2									
Simulação Rigorosa									
Testes	Enxofre			Nitrogênio			Aromático		
	X ^c	X ^e	dif	X ^c	X ^e	dif	X ^c	X ^e	dif
Teste2	99,2	99,9	-0,7	90,1	94,6	-4,5	37,6	39,0	-1,4
Teste3	99,0	99,7	-0,7	86,1	88,7	-2,6	35,3	36,9	-1,6
Teste4	98,2	98,2	0,0	69,7	74,6	-4,9	33,0	35,5	-2,5
Teste15	98,5	97,8	0,7	74,5	72,2	2,3	34,1	32,6	1,5

Os parâmetros ajustados correspondentes aos calores de reação de enxofre e aromáticos estão relacionados na Tabela 5.13. Uma comparação entre os valores estimados pela simulação (Tabela 5.13) e os valores calculados para compostos modelo (Tabela 4.5), permite concluir que os valores estimados estão dentro da faixa de valores esperados para as reações de HDN e HDA. Por outro lado, para a reação de HDS o calor de reação estimado é um pouco superior aos valores calculados com compostos modelo. Isso pode ser consequência da natureza distinta de carga leve usada na refinaria, que poderia conter uma concentração maior de compostos tiofênicos.

Tabela 5.13				
Calores de Reação Determinados Para a Corrida CA-2				
	Unidade	Enxofre	Nitrogênio	Caromático
Calor de Reação	kJ/mol	-300	-350	-38

5.4) Comparação entre Unidades Piloto e Industrial

A condução de um teste industrial é sempre um grande desafio pela sua complexidade, tanto em termos de planejamento quanto de logística para acondicionamento e transporte das amostras. O teste industrial foi feito em uma unidade considerada de grande porte com relação à capacidade de processamento.

A unidade industrial foi mantida dentro de parâmetros considerados estáveis e as amostras foram retiradas após um período suficiente para serem consideradas representativas da condição operacional em estudo. O catalisador já havia sofrido uma certa desativação devido ao tempo de campanha. Portanto, esse fator deve ser considerado durante a comparação dos resultados industriais com os resultados obtidos em piloto. As condições operacionais do teste utilizado para comparação com os resultados em piloto estão apresentadas na Tabela 5.14. A velocidade espacial foi obtida pela divisão da vazão de carga pelo volume de catalisador.

Tabela 5.14				
Perfil de Temperatura e Condições Operacionais do Teste Industrial				
Propriedades	Posição (fração)	Unidades	Teste	
			Média	Desvio
Termopares				
1ºLeito Topo	0	K	615,1	0,4
1ºLeito Meio	0,09	K	621,2	0,4
1ºLeito Fundo	0,18	K	625,4	0,4
2ºLeito Topo Superior	0,18	K	618,9	0,4
2ºLeito Topo Inferior	0,34	K	622,4	0,4
2ºLeito Meio Superior	0,51	K	625,5	0,4
2ºLeito Meio Inferior	0,68	K	625,8	0,4
2ºLeito Fundo Superior	0,84	K	628,2	0,5
2ºLeito Fundo Inferior	1	K	628,9	0,5
Pressão	entrada	bar	56,7	0,1
Pressão	saída	bar	55,6	0,1
Vazão de carga (101)	entrada	m ³ /h	171,4	7
Vazão de gás resfriamento(111)	entre leitos	kg/h	1351,5	20
Vazão de gás reposição(113)	entrada	kg/h	602,5	19
Vazão de gás (112)	entrada	kg/h	5084	142
LHSV		h ⁻¹	1,15	0,05
Duração		h	15	
Obs.:(número) referente à corrente representada na Figura 3.6 do Capítulo 3				

A composição da carga pode ter apresentado pequena variação devido às mudanças que normalmente ocorrem na unidade de destilação atmosférica da refinaria. Como a amostra de carga coletada para teste em piloto foi feita durante o período do primeiro teste, os resultados são representativos para comparação com os dados experimentais.

A unidade industrial é controlada por um sistema de controle digital distribuído (SDCD) e os valores das variáveis de processo são adquiridos e armazenados por sistema supervisor. A aquisição dos dados é feita a partir da média e do desvio no período estabelecido.

As cromatografias das correntes gasosas (gás de reciclo e gás de retificadora) são apresentadas na Tabela 5.15. As amostragens do gás de reciclo e do topo da torre de

retificação foram feitas em ampolas pressurizadas de aço inox. As amostras foram analisadas em cromatógrafo com detector de condutividade térmica, calibrado por padrão externo para cada composto.

Tabela 5.15		
Análise Cromatográfica das Correntes Gasosas		
Componentes	Gás de Reciclo	Gás da Retificadora
	%volumétrica	%volumétrica
H ₂	98,00	57,59
O ₂	0,05	0,08
N ₂	0,15	0,33
CO	0,00	0,00
H ₂ S	0,37	29,69
CO ₂	0,07	0,05
Metano	0,86	4,40
Etano		1,93
Propano		2,14
IC4		0,35
NC4		1,05
IC5		0,36
NC5		0,36
C5+PESADOS		1,67

Os resultados do gás de reciclo são valores médios de 3 amostragens independentes, colhidas no início, no meio e no fim do teste. A amostragem do gás da retificadora, a qual não é realizada rotineiramente devido à elevada concentração de sulfeto de hidrogênio, foi feita uma única vez.

As análises físico-químicas da carga e do produto do teste industrial foram feitas nos mesmos laboratórios utilizados para as análises das amostras das corridas descritas anteriormente. Os resultados analíticos estão reportados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16			
Análise Físico-Química da Carga e do Produto do Teste Industrial			
Propriedades	Unidades	Carga	Produto
Densidade @ 20/4 °C		0,8632	0,8555
Destilação Atmosférica			
10%v	°C	255,0	252,5
30%v	°C	275,5	274,0
50%v	°C	289,0	288,5
70%v	°C	308,5	305,0
90%v	°C	338,5	333,5
Destilação Simulada			
10%m	°C	236,6	233,3
30%m	°C	272,2	269,1
50%m	°C	299,8	297,3
70%m	°C	324,5	321,5
90%m	°C	362,1	359,3
Teor de Enxofre Total	mg/kg	2785	48,1
Teor de Nitrogênio Total	mg/kg	311	55,3
Índice de Refração 20°C		1,4812	1,4743
H ₂ RMN (*)	%m	12,92	13,40
Distribuição de carbonos			
Carbono Aromático		17,5	11,9
Carbono Naftênico		29,8	36,3
Carbono Parafínico		52,7	51,8

(*) RMN = Ressonância Magnética Nuclear

Os rendimentos dos hidrocarbonetos leves foram obtidos diretamente do balanço de material, realizado a partir das cromatografias das correntes gasosas, vazão da carga e da vazão do produto líquido do fundo da torre, já que durante o teste nenhum produto líquido intermediário foi gerado. As gerações de sulfeto de hidrogênio e amônia foram calculadas baseando-se no balanço elementar de enxofre e nitrogênio nas correntes

líquidas de carga e produto. O balanço de material completo está apresentado na Tabela 5.17.

Tabela 5.17		
Rendimento de Gases Leves e Conversões das Reações		
Rendimento de Leves	Unidades	Valor
Metano	%m	0,019
Etano	%m	0,015
Propano	%m	0,025
i-Butano	%m	0,005
n-Butano	%m	0,016
i-Pentano	%m	0,007
n-Pentano	%m	0,007
H ₂ S	%m	0,291
NH ₃	%m	0,031
Produto líquido	%m	100,1
Conversões		
Sulfurados	%m	98,3
Nitrogenados	%m	82,2
Aromáticos por n.d.M.	%m	32,1

Da mesma forma descrita no Capítulo 4, o consumo químico de hidrogênio foi estimado através do balanço elementar de enxofre, nitrogênio e carbono aromático de carga e produto, considerando a estequiometria da Tabela 4.1. No caso do teste industrial, pode-se também estimar o consumo de hidrogênio medindo-se o gás de reposição e descontando-se o hidrogênio perdido, que sai diluído no produto líquido. Esses valores estão apresentados na Tabela 5.18. O valor estimado pelo consumo químico foi maior do que o medido na unidade, podendo indicar que a estequiometria considerada está conservativa ou que o medidor do gás de reposição está descalibrado. A diferença de 15%, no entanto, não parece ser muito significativa, especialmente se for considerada a alimentação total de hidrogênio da unidade. Conclui-se, portanto, que a estimativa de consumo de H₂ aqui proposta é bastante boa.

Tabela 5.18		
Consumo Específico de Hidrogênio		
Reações	Unidade	Consumo H ₂
Hidrogenação de Aromáticos	Nl H ₂ /kg carga	45,5
Hidrogenação de Nitrogenados	Nl H ₂ /kg carga	1,6
Hidrogenação de Sulfurados	Nl H ₂ /kg carga	5,7
Hidrogenólise	Nl H ₂ /kg carga	1,3
Consumo total	Nl H ₂ /kg carga	54,2
Consumo medido	Nl H ₂ /kg carga	47,1

Na época do teste industrial, a unidade já tinha operado com o mesmo catalisador por dois anos e meio, dentro de uma campanha prevista para quatro anos. Dessa forma, o catalisador apresenta uma atividade inferior ao catalisador utilizado nos testes em unidade piloto. Assim, com o objetivo de estimar a desativação do catalisador no reator industrial, os parâmetros cinéticos que multiplicam a equação de Arrhenius desenvolvidos com os dados da corrida CA-2 foram multiplicados por um fator alfa (α), que foi estimado com os dados da unidade industrial. O modelo matemático do reator teve que ser modificado para poder representar o resfriamento intermediário (*quench*) e o leito catalítico foi subdividido em 200 segmentos, como já discutido.

O valor do fator alfa e as diferenças das conversões calculadas e experimentais estão apresentados na Tabela 5.19. Vê-se que os desvios observados são comparáveis aos desvios experimentais e que o catalisador havia perdido cerca de 15% da atividade original, deve-se ressaltar que o fator alfa representa também todas as diferenças hidrodinâmicas entre o reator industrial e o reator experimental. Esse fato, de um único fator alfa conseguir representar satisfatoriamente todas as reações, pode ser decorrência das características particulares dessa unidade industrial, que apesar de estar em operação por mais de dois anos, processou pouca quantidade de cargas instáveis (contendo elevados teores de olefinas e contaminantes), que poderiam aumentar a taxa de desativação do catalisador e modificar sua seletividade.

Tabela 5.19									
Conversões Calculadas e Experimentais para o Teste Industrial									
	Enxofre			Nitrogênio			Aromático		
	X ^c	X ^e	dif	X ^c	X ^e	dif	X ^c	X ^e	dif
Teste	98,7	98,3	-0,7	76,2	82,2	-4,5	32,3	32,1	-1,4
Obs.: Valor de $\alpha=0,84$ para as reações HDS, HDN e HDA									

O fator alfa representa uma série de fatores, que podem levar uma unidade industrial a apresentar um desempenho inferior em relação aos resultados obtidos em planta piloto. Na unidade industrial a desativação de catalisador, os problemas de distribuição de carga e os erros de medida, (os termopares das unidades somente são calibrados no início de campanha) contribuem para aumentar as diferenças entre a unidade piloto e a industrial. Entretanto, sem dúvida o fator mais preponderante é a desativação do catalisador.

Comparando-se as temperaturas experimentais obtidas no reator industrial com o perfil de temperaturas determinado pelo modelo, verifica-se uma excelente concordância, conforme poder ser visto na Figura 5.17. O erro médio calculado a partir dos valores ajustados e dos dados experimentais dos oito termopares do leito catalítico é de 0,84K. Esse resultado indica que o erro é da ordem do desvio esperado pelo termopar utilizado na medida das temperaturas.

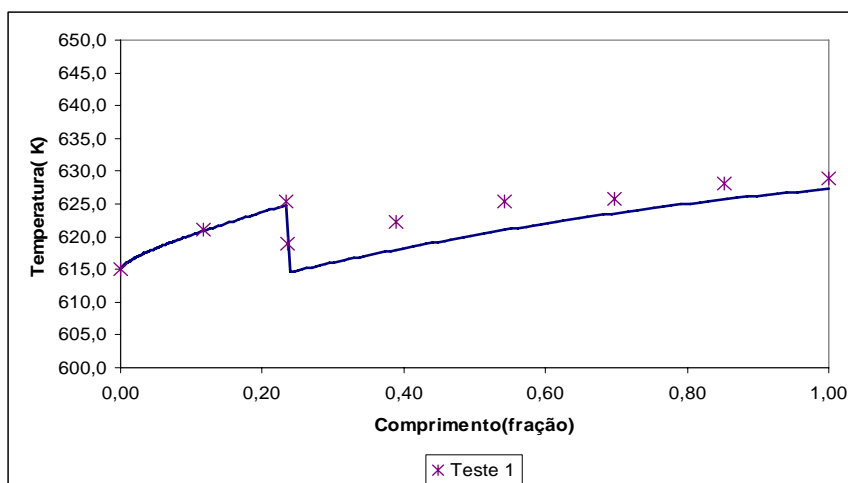


Figura 5. 17 - Perfil de Temperatura Calculado e Experimental Industrial

Na etapa seguinte, realizou-se uma avaliação da desativação do leito catalítico no período de dois anos e meio de operação. A desativação do catalisador pode ser representada pelo aumento de temperatura produzido, quando se compara a temperatura atual e a temperatura de início de campanha, que seria suficiente para produzir a mesma taxa de reação atual. Nesse caso, foi utilizado o modelo cinético para reação de HDS e o valor calculado é de 5,3K.

A Figura 5.18 apresenta a evolução das conversões dos reagentes ao longo do leito catalítico. Observa-se uma conversão de enxofre superior a 90% ainda no primeiro leito, enquanto que as reações de nitrogenados se estendem ao longo do restante do leito. Quanto à conversão de aromáticos, verifica-se que a conversão também continua aumentando até o final do leito, fato que não ocorreu na corrida CA-1 (ver Figura 5.14). Isso pode ser explicado pela diferença de reatividade entre as cargas, desativação do catalisador e pelos diferentes perfis de temperatura praticados nas unidades piloto e industrial. Isso mostra que o modelo pode ser futuramente utilizado para otimizar a operação da unidade.

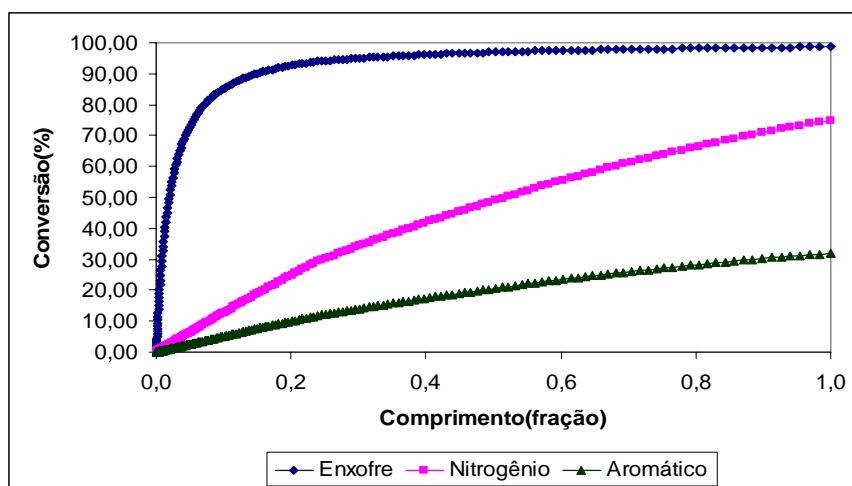


Figura 5. 18 - Evolução das Conversões ao Longo do Reator Industrial

A Figura 5.19 mostra a evolução da vaporização da carga, do consumo e da pressão parcial de hidrogênio, ao longo do leito catalítico. O aumento de temperatura não produz um aumento significativo da vaporização da carga ao longo do leito catalítico. A pressão parcial de hidrogênio, da mesma forma, varia pouco. O consumo de hidrogênio ocorre a uma taxa praticamente constante, sendo que cerca da metade do consumo total acontece ainda no primeiro leito de catalisador. Observa-se, portanto, que

os perfis observados nas unidades piloto e industrial guardam muitas semelhanças, confirmando a relevância da ferramenta desenvolvida.

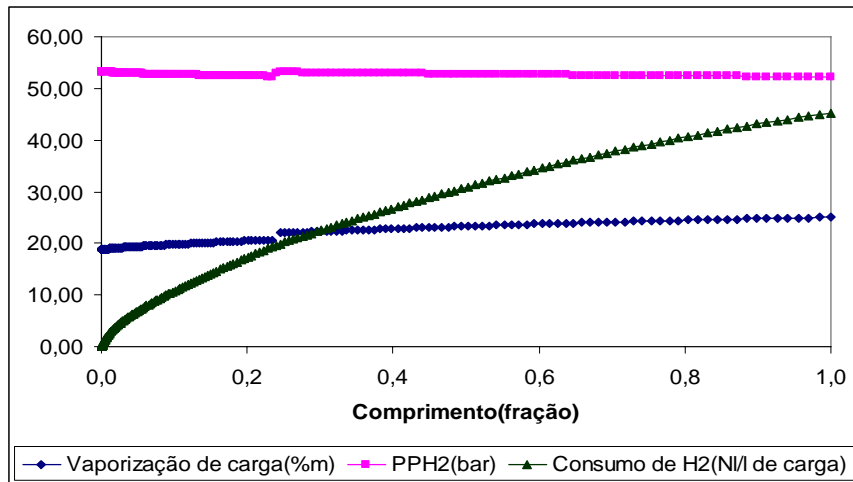


Figura 5.19 - Perfil de Variáveis Importantes Longo do Leito Catalítico Industrial

Capítulo 6- Conclusão e Sugestões

O reator pseudo-adiabático projetado e construído para o desenvolvimento desse trabalho apresentou desempenho esperado comparável ao desempenho das unidades industriais, o que representa um grande passo para o desenvolvimento de projetos de unidades industriais mais econômicas e confiáveis.

Outro ponto de destaque foi que o sistema de controle de temperatura se mostrou estável e seguro, fazendo com que o perfil de temperatura fosse rapidamente alcançado, diminuindo os riscos na operação da unidade e o tempo de duração dos testes.

O modelo cinético desenvolvido e implementado a partir dos testes isotérmicos apresentou, tanto para as ordens de reação quanto para as energias de ativação das reações de HDS, HDN e HDA, valores compatíveis com os obtidos em estudos em condições similares. Também foi possível, através de pequena correção na constante da taxa da reação de HDA, empregar o mesmo modelo para simular o reator piloto pseudo-adiabático para uma carga de diesel tratado com catalisador de Ni-Mo em γ -Alumina,

Os programas desenvolvidos para simulação do reator piloto, chamados de Reator Adiabático Simplificado e Reator Adiabático Rigoroso, permitiram ajustar os parâmetros cinéticos independentemente da determinação das entalpias de reação. Essa abordagem permitiu uma redução acentuada do tempo de processamento.

Os calores das reações de HDS e HDA diferiram de uma carga para outra; porém, os resultados estão dentro da faixa de calores de reação esperados a partir do cálculo dos calores de reação obtidos para compostos modelo. Para entender melhor essas diferenças, deve-se caracterizar as correntes tratadas com técnicas que permitam identificar e quantificar as famílias dos reagentes presentes. De qualquer forma, essas diferenças devem ser esperadas porque as diferentes cargas apresentam diferentes composições.

A comparação do desempenho do teste em unidade piloto com o teste industrial foi bastante positiva, indicando que os resultados experimentais e a metodologia de cálculo empregada foram corretas. Desse modo, os resultados em unidade piloto podem ser utilizados para estudo do processo de hidrorrefino e os resultados das simulações baseados nesses dados podem ser empregados para o projeto de novas unidades, sem necessidade de fator de correção de escala.

Portanto, esse trabalho mostrou que reatores com comprimento de leito catalítico adequados, operando com fluxo ascendente e de forma pseudo-adiabática, apresentam desempenho semelhante aos reatores industriais de hidrorrefino, informação até então não disponível na literatura.

Tendo em vista os resultados alcançados, podem-se sugerir futuros trabalhos relacionados à técnica de construção empregada e à ampliação dos conhecimentos cinéticos na área de hidrorrefino. Alguns possíveis trabalhos são:

- Utilização de reatores semelhantes para estudo do processo de reforma auto-térmica, importante tecnologia para geração de gás de síntese.
- Desenvolvimento de reator para estudo de reforma catalítica operando em fase gasosa descendente. Por se tratar de reação endotérmica e em fase gasosa, o fluxo descendente pode ser o mais adequado e a espessura da parede do reator deverá ser dimensionada para minimizar a condução de calor axial.
- Utilizar o reator desenvolvido para o estudo do calor de reação de outras correntes, normalmente adicionas à carga da unidade de hidrotratamento de diesel, como LCO, Gasóleo de Coque, etc.;
- Estudar o efeito de compostos que possam afetar as taxa de reação, tais como sulfeto de hidrogênio e amônia, usando para isso modelos cinéticos tipo Langmuir-Hinshelwood.
- A desativação do catalisador por compostos contendo silício é um problema real hoje para unidades que processam correntes provenientes da unidade de coqueamento retardado. O perfil de temperatura obtido com o processamento dessas cargas em uma unidade pseudo-adiabática pode revelar informações importantes sobre relação entre a taxa de contaminação e a atividade do catalisador.
- Estudar a possibilidade de se obter os parâmetros cinéticos fazendo um número inferior de testes, com um reator pseudo-adiabático, do que seria necessário com um reator isotérmico.

Referências Bibliográficas

- [1] Al-Dahhan, M. H., Dudukovic, M. P., "Catalyst bed dilution for improving catalyst wetting in laboratory trickle-bed reactors." *AIChE Journal* **42**(9): 2594-2606, 1996.
- [2] Al-Dahhan, M. H., Larachi, F., Dudukovic, M. P., et al., "High-pressure trickle-bed reactors: A review." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**(8): 3292-3314, 1997.
- [3] Altgelt, K. H., Boduszynski, M. M., "Composition and analysis of heavy petroleum fractions", *Marcel Dekker Inc.*, New York, 1994.
- [4] Ancheyta-Juarez, J., Aguilar-Rodriguez, E., Salazar-Sotelo, D., et al., "Effect of hydrogen sulfide on the hydrotreating of middle distillates over Co-Mo/Al₂O₃ catalyst.", *Applied Catalysis A: General* ,**183**(2): 265-272, 1999.
- [5] Anderson, D. H., Sapre, A. V., "Heat effects in laboratory adiabatic reactors." *Chemical Engineering Progress*, **85**(7): 54-61, 1989.
- [6] ASTM-D4629-2, "Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection1." *Standard Test Methods for Distillation of Petroleum Products*, ASTM stand. , 2002.
- [7] ASTM-D5453-03a, "Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Motor Oils by Ultraviolet Fluorescence.", *Standard Test Methods for Distillation of Petroleum Products*, ASTM stand., 2004.
- [8] ASTM-D-86, "Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure" *Standard Test Methods for Distillation of Petroleum Products*, ASTM stand. , 2004.
- [9] ASTM-D-159-98 "Bromine number of petroleum distillates and commercial aliphatic olefins by electrometric titration." *Annual Book*, ASTM stand., 1998.
- [10] ASTM-D-1298 "Standard practice for density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer

- method.” *Standard Test Methods for Distillation of Petroleum Products*, ASTM stand.,1990.
- [11] ASTM-D-1747-99 “Standard test method for refractive index of viscous materials.” *Annual Book*, ASTM Stand.,1999.
- [12] ASTM-D-3238-95 “Standard test method for calculation of carbon distribution and structural group analysis of petroleum oils by the n-d-M method.” *Annual Book*, ASTM Stand.,1995.
- [13] Bej, S. K., Dalai, A. K., Maity, S.K., "Effect of diluent size on the performance of a micro-scale fixed bed multiphase reactor in up flow and down flow modes." *Catalysis Today*, **64**(3): 333-345, 2001.
- [14] Bos, A. N. R., van de Beld, L., Martens, H. J., et al., "Behaviour of an adiabatic packed bed reactor. Part 2: Modelling." *Chemical Engineering Communications*, **121**: 55-80, 1993.
- [15] Boston, J. F., Britt, H. I., "A radically different formulation and solution of the single-stage flash problem." *Computers & Chemical Engineering*, **2**: 109-122, 1978.
- [16] Cassanello, M. C., Martinez, M. O., Cukierman, A. L., "Effect of the liquid axial dispersion on the behavior of fixed bed three phase reactors." *Chemical Engineering Science*, **47**(13-14): 3331-3338, 1992.
- [17] Chander, A., Kundu, A., Bej, S. K., et al., "Hydrodynamic characteristics of cocurrent upflow and downflow of gas and liquid in a fixed bed reactor." *Fuel* **80**(8): 1043-1053, 2001.
- [18] Chaudhari, R. V., Jaganathan, R., Mathew, S. P., et al., "Hydrogenation of 1,5,9-cyclododecatriene in fixed-bed reactors: Down- vs. upflow modes." *AIChE Journal*, **48**(1): 110-125, 2002.
- [19] Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J. W., “Concepts of Modern Catalysis and Kinetics”, Wiley-VCH, 2003.
- [20] Cooper, B. H., Donnis, Bjorn, B. L., “Aromatic saturation of distillates: an overview." *Applied Catalysis*, **173**: 203-223, 1996.
- [21] Cotta, R. M., Wolf-Maciel, M. R., Filho, R. M., "A cape of HDT industrial reactor for middle distillates." *Computers and Chemical Engineering*, **24**(2/7):

- 1731-1735, 2000.
- [22] Dauzacker, E. R. "Estudo de processo de saturação dos compostos aromáticos em destilados médios." *Engenharia Química*, COPPE/UFRJ. **M.Sc.**: 158, 2001.
- [23] De Wind, M., Plantenga, F. L., Heinerman, J. J. L. , et al., "Upflow versus downflow testing of hydrotreating catalysts." *Applied Catalysis*, **43**(2): 239-252, 1988.
- [24] EPA. "Acid Rain Program." USA-Environmental Protection Agency. 2001.
- [25] Faro Jr., A. C. "Curso básico de hidrorrefino -Catalisadores de hidrogenação catalítica." Publicação interna PETROBRAS/CENPES, 1989.
- [26] Fogler, S. H. "Elements of chemical reaction engineering." New Jersey Prentice-Hall Inc., 1986.
- [27] Froment, G. F. "Modeling in the development of hydrotreatment processes." *Catalysis Today*, **98**(1-2): 43-54, 2004.
- [28] Froment, G. F., Depauw, G. A., Vanrysselberghe, V., "Kinetic modeling and reactor simulation in hydrodesulfurization of oil fractions." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **33**(12): 2975-98, 1994.
- [29] Gierman, H. "Design of laboratory reactors: scaling down of trickle-flow reactor." *Applied Catalysis*, **43**(2): 277-286, 1988.
- [30] Girgis, M. J., Gates, B. C., "Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing.", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **30**(9): 2021-2058, 1991.
- [31] Hanika, J., Sporka, K., Ruzicka, V., et al., "Measurement of axial temperature profiles in an adiabatic trickle bed reactor." *Chemical Engineering Journal*, **12**(3): 193-197, 1976.
- [32] Hill, C. G. "An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design." New York, John Wiley&Sons Inc., 1977.
- [33] Hydrocarbon, "Advances in hydrotreating and hydrocracking process/catalyst technologies" Hydrocarbon Publishing Company, 1995.
- [34] Hydrocarbon, "Advances in hydrotreating and hydrocracking process/catalyst technologies" Hydrocarbon Publishing Company, 2000.
- [35] Jacobsen, J. P. (1990). "Reaction calorimeter - a useful tool in chemical

- engineering." *Thermochimica Acta*, **160**(1): 13-23, 1990.
- [36] Jaffe, S. B. "Kinetics of heat release in petroleum hydrogenation." *Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development*, **13**(1): 34-39, 1974.
- [37] Kaowool1400 "Manta de material de fibra cerâmica", www.thermalceramics.com.br, 2005.
- [38] Khadilkar, M. R. "Performance Studies of trickle bed reactors". *Department of Chemical Engineering*. Saint Luis, Washington University. **Doctor of Science**: 292, 1998.
- [39] Khadilkar, M. R., Wu, Y. X., Al-Dahhan, M. H., et al., "Comparison of trickle-bed and upflow reactor performance at high pressure: Model predictions and experimental observations." *Chemical Engineering Science*, **51**(10): 2139-2148, 1996.
- [40] Kreith, F. B. "Heat and Mass Transfer." *Mechanical Engineering Handbook*, 1999.
- [41] Lara Marquez, Larachi, G. Wild et al. "Mass transfer characteristics of fixed beds with cocurrent upflow and downflow. A special reference to the effect of pressure." *Chemical Engineering Science*, **47**(13-14): 3485-3492, 1992.
- [42] Larachi, F., Laurent, A., Wild, G., et al., "Some experimental liquid saturation results in fixed-bed reactors operated under elevated pressure in cocurrent upflow and downflow of the gas and the liquid." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **30**(11): 2404-2410, 1991.
- [43] Le Page, J. F., Chatila, S. G., Davidson, M., "Resid and heavy oil processing", Éditions Technip, 1992.
- [44] Lemcoff, N. O., Cukierman, A. L., Martinez, O. M., "Effectiveness Factor of Partially Wetted Catalyst Particles: Evaluation and Application to the Modeling of Trickle Bed Reactors." *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, **30**(3): 393-456, 1988.
- [45] Levenspiel, O. "Chemical reaction engineering." John Wiley & Sons, 1999.
- [46] Martinez, O. M., Barreto, G. F., Lemcoff, N. O., "Effectiveness factor of a catalyst pellet in a trickle bed reactor limiting reactant in the gas phase " *Chemical Engineering Science*, **36**(5): 901-907, 1981.

- [47] McCulloch, D. C., Edgar, M. D., Pistorius, J. T., "Higher severity HDT needed for low-sulfur diesel." *Oil and Gas Journal*, **85**(15): 33-38, 1987.
- [48] Mears, D. E. "The role of axial dispersion in trickle-flow laboratory reactors." *Chemical Engineering Science*, **26**: 1361-1366, 1971.
- [49] Mears, D. E. "Role of liquid hold up and effective wetting in the performance of trickle-bed reactors" *Advances in Chemistry Series*,(13): 218-227,1974.
- [50] Montagna, A., Shah, Y. T., "Backmixing effect in an upflow cocurrent hydrodesulfurization reactor." *The Chemical Engineering Journal*, **10**(1): 99-105, 1975.
- [51] Moreira,M.F.P.,"Avaliação de aspectos fluidodinâmicos e da transferência de calor em leito fixo com escoamento gás-líquido concorrente vertical." Engenharia Química, São Carlos, S.P., Universidade Federal de São Carlos. Tese Doutorado, 2004.
- [52] Myers, R. H., Montgomery, D. C. , "Response Surface Methodology." New York, NY, John Wiley & Sons Inc., 1995.
- [53] NBR13770 "Termopar -Calibração por comparação com termorresistência de referência." ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas: 1-7., 1997.
- [54] Papayannakos, N. G., P. A. Galtier, P. H. Bigeard et al., "Hydrodynamic effects in bench scale hydrotreaters operating in cocurrent gas-liquid upflow mode." *Chemical Engineering Science*, **47**(9-11): 2275-2280, 1992.
- [55] Pennwell, C., *Oil&Gas Journal Data Book*. 2006.
- [56] Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. P., "The properties of gases and liquids." McGraw-Hill, 2000.
- [57] Ragaini, V., Tine, C., "Upflow reactor for the selective hydrogenation of pyrolysis gasoline a comparative study with respect to downflow." *Applied Catalysis*, **10**(1): 43-51, 1984.
- [58] Raseev, S., "Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining." Marcel Dekker Inc., 1997.
- [59] Riazi, M. R. "Continuous model for C7+ fraction characterization of petroleum fluids." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **36**(10): 4299-4307, 1997.
- [60] Riazi, M. R. "Characterization and Properties of Petroleum Fractions." ASTM,

2005.

- [61] Rodriguez, M., Ancheyta, A. J., "Modeling of hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), and the hydrogenation of aromatics (HDA) in a vacuum gas oil hydrotreater." *Energy and Fuels*, **18**(3): 789-794, 2004.
- [62] Rostrup-Nielsen, J. R., Skov, A., Christiansen, L. J., "Deactivation in pseudo-adiabatic reactors." *Applied Catalysis*, **22**(1): 71-83, 1986.
- [63] Saroha, A. K., Nigam, K. D. P., "Trickle bed reactors." *Reviews in Chemical Engineering*, **12**(3-4): 207-347, 1996.
- [64] Satterfield, C. N., "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice." Malabar, Florida, Krieger Publishing Co, 1996.
- [65] Schwaab, M., Pinto, J. C., "Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant". *Chemical Engineering Science* 62:2750-2764, 2007.
- [66] Shah, Y.T. "Gas-Liquid-Solid Reactor Design." McGraw-Hill Inc., 1979.
- [67] Sie, S. T., Krishna, R., "Process development and scale up: III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes." *Reviews in Chemical Engineering*, **14**(3): 203-252, 1998.
- [68] Smith, J. M. "Chemical kinetics and transport rates in fluid-solid catalytic reactors." *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **6**(2): 191-196, 1973.
- [69] Specchia, V., Baldi, G., Sicardi, S., "Heat transfer in packed bed reactors with one phase flow." *Chemical Engineering Communications*, **4**(2-3): 361-380, 1980.
- [70] Stefanidis, G. D., Bellos, G. D., Papayannakos, N. G., "An improved weighted average reactor temperature estimation for simulation of adiabatic industrial hydrotreaters." *Fuel Processing Technology*, **86**(16): 1761-1775, 2005.
- [71] Steiner, P., Blekkan, E. A., "Catalytic hydrodesulfurization of a light gas oil over a NiMo catalyst: Kinetics of selected sulfur components." *Fuel Processing Technology*, **79**(1): 1-12, 2002.
- [72] Tarhan, M.O., "Catalytic Reactor Design." McGraw-Hill Book Co, 1983.
- [73] Thanos, A., Menagias, P., Galtier, P., et al., "Operating pressure and gas-phase properties effects on the liquid flow nonidealities in small-scale upflow reactors." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **38**(10): 3817-3821, 1999.

- [74] Thanos, A. M., Bellos, G. D., Galtier, P. A., et al., "Bed length effect on the liquid phase non-idealities and holdup in pilot scale upflow reactors." *Catalysis Today*, **79-80**: 235-240, 2003.
- [75] Thanos, A. M., Galtier, P. A., Papayannakos, N. G., "Liquid flow non-idealities and hold-up in a pilot scale packed bed reactor with cocurrent gas-liquid upflow." *Chemical Engineering Science*, **51**(11): 2709-2714, 1996.
- [76] Thanos, A. M., Galtier, P. A., Papayannakos, N. G., "The effect of dilution on the liquid-phase non-idealities in pilot scale upflow reactors." *Chemical Engineering Science*, **54**(13-14): 2781-2785, 1999.
- [77] Thanos, A. M., Galtier, P. A., Papayannakos, N. G., "Liquid dispersion and holdup in a small-scale upflow hydrotreater at high temperatures and pressure." *Chemical Engineering Science*, **56**(2): 693-698, 2001.
- [78] van Gelder, K. B., Westerterp, K. R., "Residence time distribution and hold-up in a cocurrent upflow packed bed reactor at elevated pressure." *Chemical Engineering & Technology*, **13**(1): 27-40, 1990.
- [79] Warren E. S., Villadsen, J. V., "Graphical calculation of multiple steady states and effectiveness factors for porous catalysts." *AIChE Journal*: 28-34, 1969.
- [80] Wauquier, J. P., "Crude Oil, Petroleum and Process Flowsheets." Ed. Technip, 1995.
- [81] Wojciechowski, B. W., "Temperature-scanning adiabatic plug-flow reactor." *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **70**(4): 721-726, 1992.
- [82] Wu, Y., Khadilkar, M. R., Al-Dahhan, M. H., et al., "Comparison of upflow and downflow two-phase flow packed-bed reactors with and without fines: experimental observations." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**(2): 397-405, 1996.
- [83] Yaws, C. L., "Chemical Properties Handbook", McGraw-Hill Co., 1999.
- [84] Yoes, J. R., Asim, M. Y., "Diesel aromatics difficult to reduce." *Oil and Gas Journal* **85**(19): 54-58, 1987.
- [85] Yui, S., Adjaye, J., "Determining average bed temperature of nonisothermal fixed-bed hydrotreater." *Fuel*, **83**(14-15): 1929-1937, 2004.
- [86] Yui, S. M., Sanford, E. C., "Kinetics of aromatics hydrogenation of bitumen-

derived gas oils." *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **69**(5): 1087-1097, 1991.

[87] Zhorov, Y. M., "Thermodynamics of Chemical Processes." Mir Co., 1987.

Anexo A - Simulação Dinâmica do Reator Pseudo-adiabático.

A.1) Considerações Iniciais

O principal desafio a ser enfrentado em um reator piloto pseudo-adiabático é garantir que o perfil de temperatura experimental obtido seja representativo do perfil de temperatura de um reator adiabático industrial real. Dessa forma, o perfil final obtido ele tem que ser independente das condições ambientais do laboratório, dos parâmetros do controlador e da temperatura inicial da resistência.

Para poder estudar o comportamento dinâmico do sistema reacional, foi desenvolvido um modelo matemático para simular apenas um dos cinco módulos que compõem a fornalha experimental. Tanto o desenho de montagem quanto o esquema de controle da resistência estão apresentados na Figura 3.3. As dimensões do sistema estão apresentadas na Tabela 3.1.

O simulador dinâmico foi utilizado para verificar as condições de estabilidade do sistema de controle, nas condições operacionais típicas do processo estudado. Foi também avaliado se a temperatura inicial da resistência poderia influir no estabelecimento do perfil final de temperatura do reator, quando este estivesse estabilizado.

A.2) Descrição do Modelo Dinâmico

Para a construção do modelo dinâmico, admite-se que a transferência de calor axial por condução não é relevante e que a temperatura do bloco de aquecimento é a mesma em toda a sua extensão. Ambas as condições são impostas por detalhes de construção: o bloco de aquecimento é metálico (garantindo um perfil uniforme de temperatura no bloco) e isolado nas extremidades (minimizando a condução axial). É certo que a condução axial do fluido e do leito catalítico podem exercer alguma influência sobre o perfil de temperatura estabelecido. Essa influência, no entanto, não parece ser relevante, como mostrado nos capítulos anteriores. A temperatura do bloco de aquecimento é controlada por uma malha de controle tipo proporcional e integral (PI), cujo *set point* é ajustado automaticamente pela temperatura da resistência medida por um termopar imerso no leito catalítico a 2 cm (0,1Lz) da entrada do reator. A variável

de processo de entrada do controlador (PV) é obtida por um termopar inserido em um poço, que por sua vez está fundido no bloco metálico que contém a resistência.

Nesse estudo, os balanços de energia e massa no interior do reator consideraram somente o fluxo do efluente líquido. Também foi considerada apenas uma única reação do tipo $R \Rightarrow P$ para representar o sistema reacional.

Feitas essas considerações iniciais, o sistema de equações diferenciais foi resolvido utilizando o método de Euler. Dessa forma, a temperatura $T(t_k, Z_i)$ em cada elemento de volume do reator e a temperatura do bloco de aquecimento $T_{re}(t_k)$ foram determinadas para cada instante t_k . Considera-se que a variação de temperatura de um elemento de volume, que inclui a massa de catalisador e a parede do reator, pode ser dada na forma:

$$A \times \Delta Z \times \frac{(T_{(t_{k+1}, Z_i)} - T_{(t_k, Z_i)})}{\Delta t} = B \times (T_{(t_k, Z_{i-1})} - T_{(t_k, Z_i)}) + J \times \left[T_{re}(t_k) - \frac{(T_{(t_k, Z_{i-1})} + T_{(t_k, Z_i)})}{2} \right] \times \Delta Z + D \times \Delta Z$$

Equação A.1

Analisando os coeficientes da Equação A.1 separadamente, verifica-se que o coeficiente A está associado com a capacidade calorífica composta pela massa do catalisador e a parede do reator.

$$A = \left[\rho_b \times C_{p_c} \times \pi \times \frac{dr^2}{4} + \rho_a \times C_{p_a} \times \pi \times \left(\frac{d_{re}^2 - d_r^2}{4} \right) \right] \quad \text{Equação A.2}$$

A energia carregada pelo fluxo dos reagentes está apresentada do termo B.

$$B = Q_{V1} \times \rho_1 \times C_{p1} \quad \text{Equação A.3}$$

A camada de isolante térmico presente entre a superfície externa do reator e a superfície interna do bloco de aquecimento é a principal responsável pela resistência à transferência radial de calor do reator, representada pelo termo J. Essa troca de energia radial é avaliada a partir da diferença da temperatura média do elemento reator de altura ΔZ e da temperatura do bloco, ambos no mesmo tempo t_k , na forma:

$$J = \frac{1}{\left[\frac{\ln\left(\frac{d_i}{d_{re}}\right)}{2 \times \pi \times K_{is}} \right]} \quad \text{Equação A.4}$$

A energia gerada pela reação é representada pelo coeficiente D.

$$D = \pi \times \frac{d_r^2}{4} \times r \quad \text{Equação A.5}$$

A energia liberada pela reação é função da taxa de reação, que por sua vez depende da concentração do reagente, que varia de acordo com o tempo e posição longitudinal no interior do reator. Para representar a taxa de reação, foi proposto um modelo pseudo-homogêneo. A concentração do reagente ao longo do reator pode ser determinada por um balanço de massa em cada elemento de volume, conforme equação abaixo.

$$\pi \times \frac{dr^2}{4} \times \Delta Z \times \frac{(C_{(t_{k+1}, z_i)} - C_{(t_k, z_i)})}{\Delta t} = Q_{VI} \times (C_{(t_k, z_{i-1})} - C_{(t_k, z_i)}) + \pi \times \frac{dr^2}{4} \times \Delta Z \times r$$

Equação A.6

O termo (r) nas Equações A.5 e A.6 representa a taxa de reação, de acordo com o modelo de Lei de Potência de ordem “m”, obtido em função da concentração do reagente na posição Zi e no tempo tk, conforme a equação a seguir.

$$r = -k * C_{(t_k, z_i)}^m \quad \text{Equação A.7}$$

Na Equação A.7, a constante da taxa é representada pela equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \times e^{\left[\frac{-E}{R \times T_{(t_k, z_i)}} \right]} \quad \text{Equação A.8}$$

Portanto, a concentração do reagente no elemento de volume Z_i no tempo t_{i+1} pode ser expressa da seguinte forma.

$$C_{(t_{k+1}, z_i)} = C_{(t_k, z_i)} \times \left(1 - \frac{\Delta t \times Q_{V1}}{\pi \times \frac{dr^2}{4} \times \Delta Z} \right) + \frac{\Delta t \times Q_{V1}}{\pi \times \frac{dr^2}{4} \times \Delta Z} \times C_{(t_k, z_{i-1})} - k_o \times C_{(t_k, z_i)}^m \times \Delta t$$

Equação A.9

O último elemento a ser considerado é o bloco de aquecimento, cujo formato é de um cilindro vazado axialmente, para permitir a colocação do reator com uma camada de isolamento térmico intermediária. Ele é feito de alumínio, com resistência elétrica fundida em seu interior, posicionada de forma longitudinal para garantir a distribuição homogênea da potência. Externamente, o bloco é revestido por uma camada de isolamento térmico, que por sua vez é envolta por uma chapa fina de aço, com objetivo de proteger a fornalha e o pessoal de operação. Portanto, a temperatura da chapa não deve ultrapassar a temperatura de 353K, para atender os requisitos de segurança.

Tendo feitas essas considerações, calcula-se a temperatura do bloco metálico em função do tempo da seguinte forma.

$$H \times \frac{(Tr_{(t_{k+1})} - Tr_{(t_k)})}{\Delta t} = \sum_1^{N_Z} J \times \Delta Z \times \left[\frac{(T_{(t_k, z_{i-1})} + T_{(t_k, z_i)})}{2} - Tr_{(t_k)} \right] + F \times (T_{amb} - Tre_{(t_k)}) + Pwe$$

Equação A.10

onde $N_Z = \frac{LZ}{\Delta Z}$

Analisando os coeficientes da Equação A.10, verifica-se que o termo H se refere à capacidade calorífica do bloco de alumínio.

$$H = Mr \times Cpr$$

Equação A.11

O termo Pwe se refere à energia liberada pelas resistências, através da aplicação de uma voltagem em uma resistência elétrica. A energia liberada é modulada (SC) pelo controlador PI na forma:

$$P_{we} = V \times I \times SC = \frac{V^2}{R_e} \times SC \quad \text{Equação A.12}$$

A energia trocada radialmente entre a resistência e o ambiente do laboratório é analisada pelo termo F.

$$F = \frac{Lz}{\left[\frac{\ln\left(\frac{df_i}{df}\right)}{2 \times \pi \times K_{is}} \right]} \quad \text{Equação A.13}$$

O termo O representa a energia total trocada entre a resistência e o reator.

$$O = \sum_{i=1}^{N_z} J \times \Delta Z \times \left[\frac{(T_{(t_k, z_{i-1})} + T_{(t_k, z_i)})}{2} - T_{r(t_k)} \right] \quad \text{Equação A.14}$$

Quanto ao aquecimento elétrico, deve-se ressaltar que o aquecimento do bloco é feito pelo controle da corrente elétrica que passa por uma resistência fundida no interior do bloco de alumínio, que possui elevada condutividade térmica. Dessa forma, o bloco pode ser considerado como sendo isotérmico. O controlador possui como elemento final de controle um módulo de potência tiristorizado, que controla a corrente através da interrupção em alta velocidade da corrente elétrica. A frequência dessa interrupção é controlada pelo módulo eletrônico do controlador, resultando em uma saída (SC) que varia na faixa de 0 a 1. O controlador utilizado é do tipo proporcional (P) e integral (I). Assim o sistema de controle poder ser representado matematicamente, em função da

banda proporcional (PB) e do tempo de integração (In), de acordo com a Equação a seguir.

$$SC = \frac{100}{PB} \times \text{erro}_{(n)} + \frac{100}{PB \times In} \times \sum_{n=1}^{N_t} \text{erro}_{(n)} \times \Delta t \quad \text{Equação A.15}$$

onde $\text{erro}_{(n)} = \left(\frac{T_{(t_k; 0,02)} - T_{re(t_k)}}{1000} \right)$

O sistema de equações é resolvido iterativamente para cada instante de tempo. Calculam-se inicialmente as concentrações dos reagentes ao longo do reator através da Equação A.9. Posteriormente, calculam-se as temperaturas da resistência e o perfil do reator no tempo t_{k+1} , através das Equações A.10 e A.1 respectivamente. O procedimento é repetido sucessivamente até o limite de tempo pré-estabelecido no início do programa.

Para acompanhamento da evolução da temperatura do leito catalítico, foi calculada a temperatura média WABT através da interpolação de um polinômio pelos pontos de temperaturas calculados ao longo do leito. Posteriormente, integrando-se o polinômio, conforme equação abaixo.

$$WABT = \frac{\int_0^{Lz} T_{(t_k, Z)} dZ}{Lz} \quad \text{Equação A.16}$$

A.3) Estudo da Estabilidade da Malha de Controle

Para poder analisar a estabilidade do sistema de controle, três casos distintos foram estudados e serão apresentados a seguir. Em todos os casos, as condições iniciais de temperaturas, vazão e concentração do reagente são às mesmas e estão apresentadas na Tabela A.1. A única propriedade variada foi a temperatura inicial da resistência $T_{er}(0)$. Ressalta-se que os ganhos do controlador foram mantidos constantes para todos os casos estudados.

Portanto a situação simulada pode ser descrita da seguinte forma. No início o reator se encontra com perfil isotérmico a temperatura de 604K, com um fluxo de carga constante e concentração inicial do reagente igual a zero. No tempo inicial uma carga com a mesma vazão, porém com concentração de reagente C_0 , é injetada e a temperatura da resistência é ajustada instantaneamente para $T_{er}(0)$.

Esta estratégia de variar duas condições iniciais simultaneamente, a temperatura da resistência e a concentração inicial do reagente, teve por objetivo causar separadamente uma perturbação no sistema reacional, que foi a mesma para os três casos estudados, e concomitantemente causar uma perturbação da temperatura da resistência, que foi feita de forma distinta nos três casos. Não se esperam perturbações dessa ordem durante em condições normais de operação do reator; portanto, os casos propostos podem ser considerados conservativos.

Tabela A.1			
Dados de Utilizados para a Simulação			
Qvl	0,512x10 ⁻⁶	m ³ .s ⁻¹	Vazão do efluente
Co	0,33	Kmol.m ⁻³	Concentração inicial do reagente
ΔHr	150	kJ.mol ⁻¹	Calor de reação
ko	1,67x10 ⁷	L ^{0,88} .mol ^{-0,88} .s ⁻¹	Constante da taxa
E	103	kJ.mol ⁻¹	Energia de ativação
m	1,88		Ordem de reação
ρl	895	kg.m ⁻³	Massa específica do efluente
ρb	780	kg.m ⁻³	Massa específica do leito catalítico
ρa	7817	kg.m ⁻³	Massa específica do aço
ρal	2787	kg.m ⁻³	Massa específica do alumínio
Cp _l	3,5	kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Calor específico do efluente
Cp _a	0,461	kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Calor específico do aço
Cp _c	0,964	kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Calor específico do catalisador
Cp _{al}	0,743	kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹	Calor específico do alumínio
T _{amb}	298	K	Temperatura ambiente
T _(k,0)	604	K	Temperatura de entrada do reator
T _{re}	variável	K	Temperatura da resistência
K _{is}	0,0729	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	Condutividade térmica do isolante
V	220	V	Tensão de alimentação
Re	60,5	ohms	Resistência elétrica
BP	30		Banda proporcional
In	10	s(repetição)	Ajuste integral
N _Z	50		Número de divisões do leito catalítico
N _t	variável		Número de interações temporais

Na primeira simulação, conforme mostra a Figura A.1, a temperatura da resistência foi mantida em 604K, que é a mesma temperatura de entrada da carga. Verifica-se que o sistema se estabilizou rapidamente e que a temperatura da resistência ficou constante antes da WABT. Isso se deve ao fato do termopar de controle estar próximo da entrada do leito catalítico. Porém, o tempo de estabilização ficou em torno de 500s, o que pode ser considerado baixo pelas características do processo.

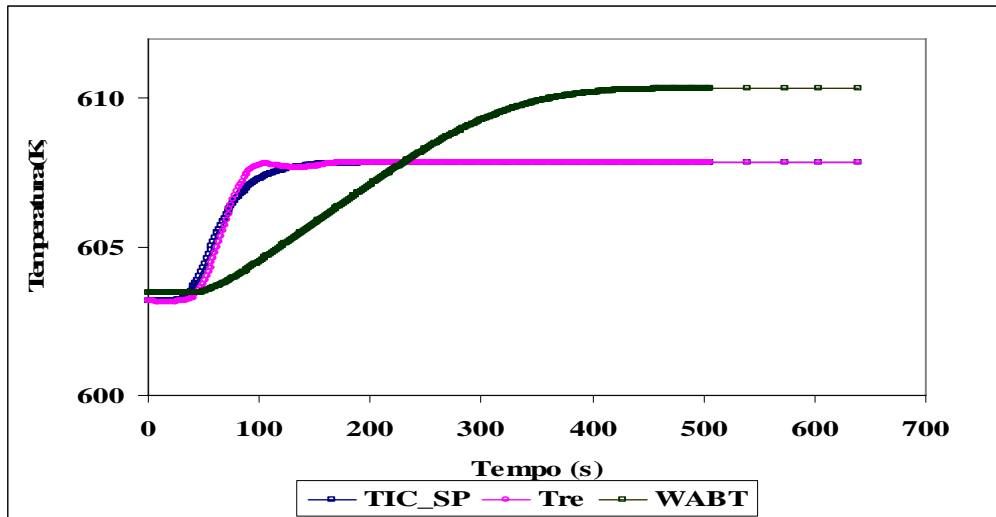


Figura A. 1- Variação de Temperaturas para $T_{er}=604K$

No segundo estudo apresentado na Figura A.2, a temperatura da resistência foi ajustada para um valor de 583K, valor inferior à temperatura de entrada de carga, que é de 604K. A dinâmica do processo mostra que a temperatura da resistência sobe rapidamente, chegando a ultrapassar a temperatura de controle. Posteriormente, a temperatura da resistência começa a cair, porém a uma taxa inferior, àquela observada durante o aquecimento. Esse fato é devido à camada de isolamento externo da resistência, indicando que é possível melhorar o tempo de resposta do controlador (que nesse caso foi superior a 1500s), reduzindo-se a espessura do isolamento externo. No entanto, essa solução pode elevar a temperatura externa da fornalha, o que comprometeria a segurança do pessoal de operação se nenhuma outra medida for tomada.

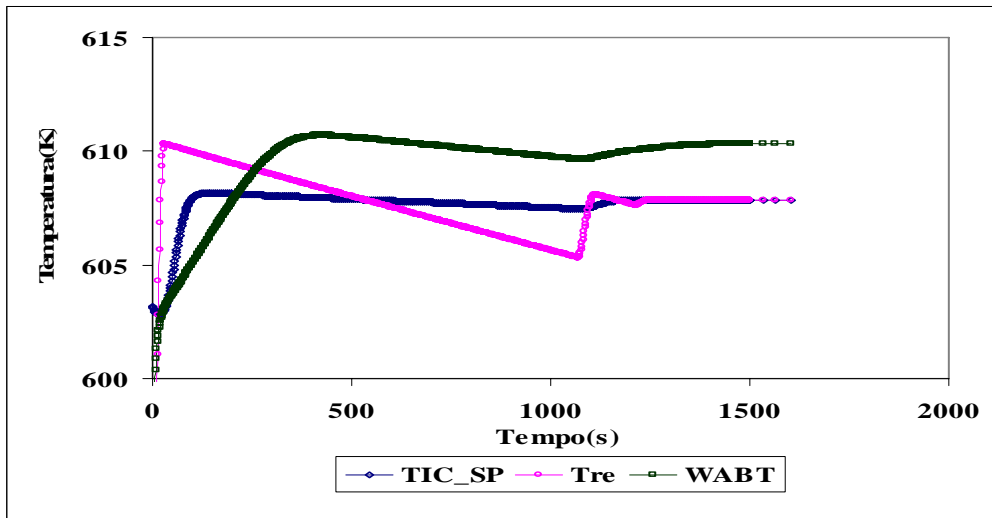


Figura A. 2- Variação de Temperaturas para $T_{er}=583K$

A terceira simulação, apresentada na Figura A.3, foi feita com a resistência sendo aquecida a 613K, temperatura superior à da injeção de carga. Neste caso o tempo de estabilização foi elevado porque a resistência demorou muito tempo para esfriar, confirmando os resultados anteriores com relação ao impacto da espessura do isolamento externo no sistema de controle. Porém, apesar das oscilações, as temperaturas estabilizaram após 2500s.

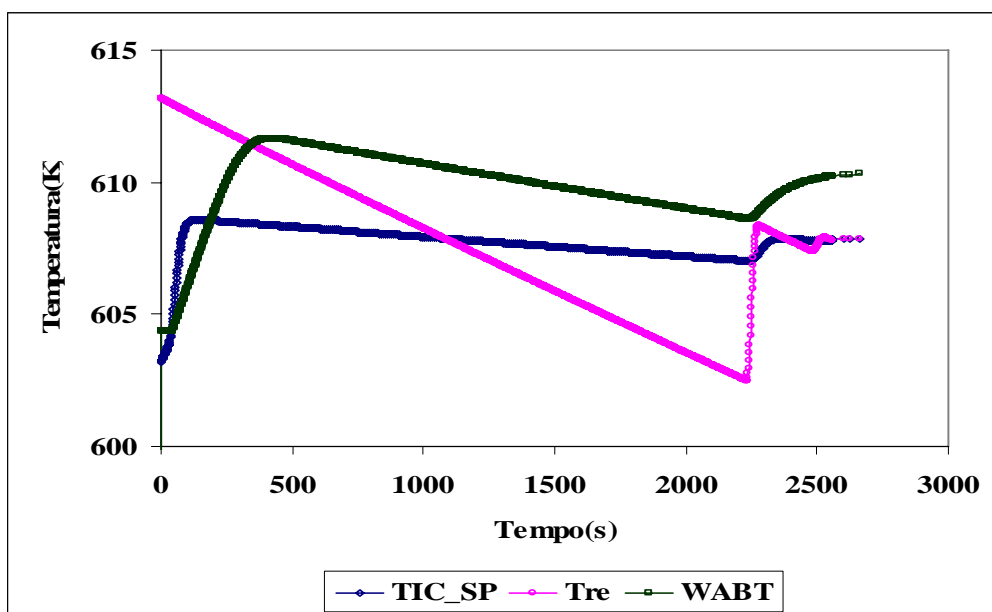


Figura A. 3- Variação de Temperaturas para $T_{er}=613K$

Analisando conjuntamente os três casos, pode-se inferir que o sistema de controle é estável, mas o tempo de estabilização depende das condições iniciais do processo. Resta então verificar para os casos estudados se o reator convergiu para o mesmo perfil de temperatura final. Os resultados dos perfis de temperatura obtidos no final dos três casos estudados estão apresentados na Figura A.4.

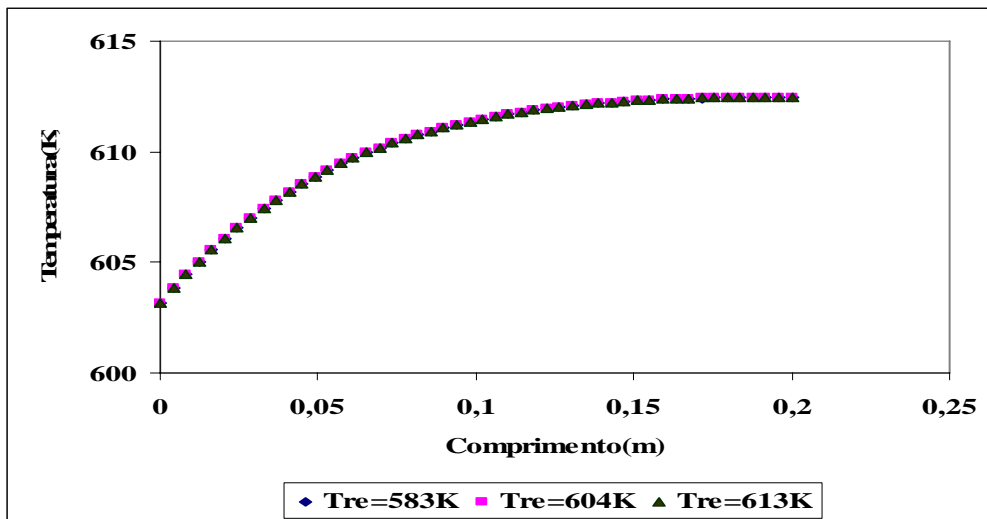


Figura A. 4- Perfis de Temperatura Finais das Simulações

A Figura A.4 mostra que, independentemente das condições iniciais de temperatura da resistência, o perfil de temperatura do reator foi o mesmo para os três casos, demonstrando que ele é apenas função das condições iniciais do sistema reacional.

Anexo B – Tabelas

Tabela B.1							
Posicionamento dos Termopares e Zonas de Aquecimento - Corrida CA-1							
Leito catalítico	Altura (mm)	Resistências	Altura (mm)	Termopar fornalha	Altura (mm)	Poço termopar	Altura (mm)
		ZR5O	1011				
						TE1056	942
Final	927						
				TE1053	831		
						TE1054	822
		ZR5O	811				
		ZR4F	810				
				TE1051	630		
						TE1052	622
		ZR4O	610				
		ZR3F	609				
				TE1049	429		
						TE1050	422
		ZR3O	409				
		ZR2F	408				
				TE1047	228		
						TE1048	222
		ZR2O	208				
		ZR1F	207				
				TE 1045	27	TE1046	22
		ZR1O	7				
Início	0						
						TE1044	-38
Obs.: Foram carregados 0,379kg de catalisador em um volume de 0,500ℓ							

Tabela B.2									
Variáveis Operacionais da Corrida Adiabática CA-1									
Variáveis		Teste1		Teste2		Teste3		Teste4	
		Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
TE-1043	K	626,3	0,0	608,2	0,0	617,7	0,0	627,2	0,0
TE-1045	K	614,4	0,1	616,6	0,0	625,5	0,0	614,3	0,0
TE-1047	K	619,2	0,0	625,2	0,0	634,2	0,0	619,2	0,0
TE-1049	K	624,2	0,0	630,4	0,0	639,4	0,0	624,2	0,0
TE-1051	K	628,2	0,0	634,2	0,0	643,2	0,0	628,2	0,0
TE-1053	K	630,8	0,0	635,1	0,0	645,0	0,0	630,9	0,0
TE-1055	K	632,2	0,0	637,2	0,0	645,2	0,0	632,2	0,0
TE-1044	K	604,6	0,3	603,9	0,1	613,1	0,1	603,1	0,1
TE-1046	K	609,9	0,2	610,5	0,1	620,7	0,1	608,5	0,1
TE-1048	K	620,0	0,3	624,2	0,0	634,3	0,0	618,3	0,0
TE-1050	K	626,6	0,2	631,2	0,1	640,0	0,0	624,9	0,0
TE-1052	K	630,3	0,2	634,6	0,0	643,3	0,0	628,9	0,0
TE-1054	K	633,4	0,1	637,9	0,0	646,8	0,0	632,2	0,0
TE-1056	K	633,8	0,1	637,9	0,0	646,8	0,0	633,0	0,0
Vazão Carga	g/h	969,8	4,7	453,4	3,1	448,2	3,3	983,9	3,6
Vazão H ₂	NI/h	303,4	0,1	137,8	0,0	137,9	0,1	303,6	0,0
Pressão	bar	55,9	0,0	56,0	0,0	56,0	0,0	56,2	0,0
delta T Leito	°K	29,2	0,3	34,0	0,1	33,7	0,1	29,9	0,1

Obs.: As temperaturas TE-1044 e TE1055 são das regiões de pré-aquecimento e pós-aquecimento respectivamente.

Tabela B.3						
Resultados Analíticos da Carga e dos Produtos dos Testes da Corrida CA-1						
Análises		Carga 1	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Densidade @ 20/4 °C		0,8951	0,8859	0,8837	0,8828	0,8863
Í. Refração @ 20 °C		1,5010	1,4927	1,4911	1,4907	1,4931
Destilação Atmosférica						
10%v	°C	252,0	258,0	251,5	252,0	258,0
30%v	°C	313,0	310,0	308,5	309,0	310,0
50%v	°C	342,5	340,5	339,0	338,0	341,0
70%v	°C	363,5	361,0	361,5	360,0	361,0
90%v	°C	388,5	387,0	388,0	387,0	388,0
Destilação Simulada						
PIE	°C	139,0	135,5	137,5	135,0	135,0
10%m	°C	226,5	225,0	224,0	222,5	225,0
30%m	°C	310,5	305,5	304	303,5	305,5
50%m	°C	349,0	345,0	343,5	343,0	345,0
70%m	°C	377,5	375,0	374,0	374,0	375,0
90%m	°C	412,5	410,5	410	410,5	411,0
PFE	°C	466,0	463,5	463,5	488,0	466,5
Viscosidade @ 20 °C	cSt	17,05	16,160	15,76	15,14	16,240
Viscosidade @ 40 °C	cSt	8,227	7,922	7,796	7,564	7,955
Viscosidade @ 50 °C	cSt	6,149	5,986	5,899	5,753	6,008
Número de Bromo	g/100g	4,6	---	---	---	---
Teor de Enxofre	mg/kg	4263	283	90,8	40	328
Teor de Nitrogênio	mg/kg	1201	748	440	353	877
Carbono n.d.M						
CA	%m	23,5	18,3	17,7	17,6	18,6
CN	%m	27,0	33,0	33,7	33,4	32,7
CP	%m	49,5	48,7	48,7	49,0	48,7
Concentrações a 20C						
Enxofre Total	mol/l	1,19E-01	7,83E-03	2,51E-03	1,10E-03	9,08E-03
Nitrogênio Total	mol/l	7,68E-02	4,73E-02	2,78E-02	2,23E-02	5,55E-02
CA por (n.d.M.)	mol/l	15,3	11,8	11,4	11,3	12,0

Obs.: CA= Carbono Aromático, CN = Carbono Naftênico e CP = Carbono Parafínico

Tabela B.4							
Posicionamento dos Termopares e Zonas de Aquecimento - Corrida CA-2							
Leito catalítico	Altura (mm)	Resistências	Altura (mm)	Termopar fornalha	Altura (mm)	Poço termopar	Altura (mm)
		ZR5O	991				
Final	960						
						TE1056	922
				TE1053	811		
						TE1054	802
		ZR5O	791				
		ZR4F	790				
				TE1051	610		
						TE1052	602
		ZR4O	590				
		ZR3F	589				
				TE1049	409		
						TE1050	402
		ZR3O	389				
		ZR2F	388				
				TE1047	208		
						TE1048	202
		ZR2O	188				
		ZR1F	187				
						TE1046	12
				TE 1045	7		
Início	0						
		ZR1O	-13			TE1043	-38
Obs.: Foram carregados 0,400kg de catalisador em um volume de 0,518ℓ							

Tabela B.5
Variáveis Operacionais da Corrida CA-2

Variáveis		Teste 1		Teste 2		Teste 3		Teste 4	
		Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio	Média	Desvio
TE-1043	K	613,2	0,1	613,2	0,1	592,2	0,1	592,2	0,2
TE-1045	K	618,7	0,1	620,3	0,1	595,0	0,1	595,3	0,2
TE-1047	K	625,5	0,1	626,7	0,1	602,4	0,1	605,8	0,2
TE-1049	K	628,4	0,1	630,0	0,2	606,0	0,1	610,4	0,2
TE-1051	K	631,6	0,1	633,0	0,1	608,7	0,1	613,9	0,2
TE-1053	K	633,4	0,1	634,5	0,1	609,4	0,1	615,2	0,2
TE-1055	K	635,3	0,1	636,2	0,1	610,9	0,1	616,8	0,2
TE-1044	K	622,8	0,2	626,1	0,2	598,2	0,3	601,0	0,3
TE-1046	K	617,0	0,1	617,1	0,1	594,3	0,1	595,6	0,2
TE-1048	K	625,5	0,1	626,7	0,1	602,4	0,1	605,8	0,2
TE-1050	K	629,7	0,1	631,4	0,1	607,6	0,1	612,2	0,2
TE-1052	K	631,6	0,1	633,0	0,1	608,7	0,1	613,9	0,2
TE-1054	K	635,1	0,1	636,1	0,1	610,9	0,1	616,8	0,2
TE-1056	K	635,3	0,1	636,2	0,1	610,8	0,1	616,4	0,2
Vazão Carga	g/h	510,7	3,4	639,2	1,3	516,2	2,9	511,1	1,3
Vazão H ₂	NI/h	329,6	0,0	278,0	0,1	286,8	0,1	181,8	0,1
Pressão	bar	57,8	0,2	58,1	0,0	58,2	0,0	57,7	0,0
Delta T Leito	K	22,2	0,2	23,0	0,2	18,6	0,2	24,3	0,4
Obs.: As temperaturas TE-1044 e TE1055 são das regiões de pré-aquecimento e pós-aquecimento respectivamente.									

Tabela B.6						
Resultados Analíticos da Carga e dos Produtos dos Testes da Corrida CA-2						
Análises		Carga 2	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 5
Densidade @ 20/4 °C		0,8633	0,8528	0,8539	0,8553	0,8557
Í. Refração @ 20 °C		1,4813	1,4725	1,4732	1,4739	1,4744
Destilação Atmosférica						
10%v	°C	257,6	252,0	251,7	253,4	254,8
30%v	°C	274,9	270,9	270,4	271,1	272,1
50%v	°C	291,0	287,1	286,8	287,2	288,4
70%v	°C	309,5	306,1	305,8	306,0	307,3
90%v	°C	339,0	335,5	335,1	334,9	337,1
Destilação Simulada						
PIE	°C	165,2	142,3	144,0	158,9	158,8
10%m	°C	236,4	231,5	232,0	232,6	232,6
30%m	°C	272,0	267,3	267,3	266,7	267,1
50%m	°C	299,2	296,3	295,9	295,2	295,4
70%m	°C	324,1	320,5	320,3	318,9	319,3
90%m	°C	362,0	359,0	358,7	358,0	358,8
PFE	°C	434,6	431,1	435,7	431,7	431,9
Viscosidade @ 20 °C	cSt	7,589	7,141	7,189	7,385	7,467
Viscosidade @ 40 °C	cSt	4,372	4,108	4,132	4,230	4,331
Viscosidade @ 50 °C	cSt	3,486	3,286	3,299	3,365	3,465
Teor de Enxofre	mg/kg	2552	1,69	8,11	45,00	50,8
Teor de Nitrogênio	mg/kg	282	15	32	72	72
Carbono n.d.M						
CA	%m	17,5	10,6	11,1	11,3	11,8
CN	%m	29,7	37,0	36,9	37,1	36,2
CP	%m	52,9	52,4	52,0	51,6	51,9
Concentrações a 20C						
Enxofre Total	mol/l	6,9E-02	4,5E-05	2,2E-04	1,2E-03	1,5E-03
Nitrogênio Total	mol/l	1,7E-02	9,3E-04	2,0E-03	4,4E-03	4,8E-03
CA por (n.d.M.)	mol/l	10,9	6,6	6,9	7,0	7,3

Obs.: CA= Carbono Aromático, CN = Carbono Naftênico e CP = Carbono Parafínico

Tabela B.7											
Propriedades dos Pseudo-Componentes da Carga 1 e Carga 2											
Propriedades		Números dos pseudo-componentes									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Carga 1											
%Massa		10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	8,2
%Molar		18,5	12,5	10,3	9,6	9,7	9,7	9,2	8,0	6,1	6,4
%Volume		13,3	12,4	11,8	11,4	10,9	10,4	9,9	9,2	7,8	2,9
Tb	K	506	551	584	607	623	636	649	665	688	713
D20/4C		0,8083	0,8376	0,8606	0,8812	0,9012	0,9218	0,9446	0,9721	1,0111	1,0414
PM	g.mol ⁻¹	183	219	246	266	280	289	298	310	326	332
Kw		12,2	12,0	11,9	11,8	11,7	11,5	11,3	11,1	10,8	10,6
Tc	K	660	717	756	785	807	826	843	864	891,4	924,5
Pc	bar	20	18	16	15	15	15	16	16	16,5	17,0
Carga 2											
%Massa		10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	10,2	8,2
%Molar		15,3	12,5	11,4	11,1	11,0	10,6	9,5	7,5	5,1	5,9
%Volume		13,9	12,7	12,1	11,5	11,0	10,5	9,8	9,0	7,4	2,2
Tb	K	506	531	549	561	571	582	594	613	639	667
D20/4C		0,7690	0,7999	0,8247	0,8473	0,8696	0,8929	0,9191	0,9514	0,9985	1,0269
PM	g.mol ⁻¹	186	205	218	226	232	237	245	256	272	279
Kw		12,9	12,5	12,2	12,0	11,8	11,5	11,3	11,1	10,8	10,5
Tc	K	658	696	721	741	757	773	790	812	843	880
Pc	bar	17	17	16	16	17	17	18	18	19	19

Tabela B.8					
Calculo do Calor de Reação em Várias Condições de T e P					
Pressão	Temperatura	r1	r2	r3	r4
bar	K	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}	kJ.mol^{-1}
Gás ideal	298	-262,5	-157,1	-332,8	-260,4
50	633	-264,1	-159,7	-393,3	-264,6
50	643	-265,7	-159,7	-396,8	-264,5
50	653	-267,5	-159,7	-400,4	-264,4
50	663	-269,3	-159,6	-404,1	-264,2
70	633	-264,1	-159,7	-388,1	-259,3
70	643	-265,7	-159,7	-391,4	-259,2
70	653	-267,5	-159,7	-395,0	-259,0
70	663	-269,3	-159,6	-398,6	-258,7
90	633	-280,6	-159,7	-388,1	-259,3
90	643	-282,3	-159,7	-391,4	-259,2
90	653	-267,5	-159,7	-395,0	-259,0
90	663	-269,3	-159,6	-398,6	-258,7
		r5	r6	r7	r8
Gás ideal	298	-142,9	-124,4	-195,9	-125,4
50	633	-182,1	-124,9	-218,6	-139,2
50	643	-183,3	-125,1	-220,2	-139,9
50	653	-184,5	-125,3	-222,0	-140,7
50	663	-185,8	-125,5	-223,8	-141,4
70	633	-182,1	-124,9	-218,6	-139,2
70	643	-183,3	-125,1	-220,2	-139,9
70	653	-184,5	-125,3	-222,0	-140,7
70	663	-185,8	-125,5	-223,8	-141,4
90	633	-182,1	-124,9	-218,6	-139,2
90	643	-183,3	-125,1	-220,2	-139,9
90	653	-184,5	-125,3	-222,0	-140,7
90	663	-185,8	-125,5	-223,8	-141,4

Tabela B.9 (1ª Parte)											
Resultados dos Balanços de Materiais dos Testes da Corrida CI-1 - Isotérmica											
Variáveis		Números dos testes									
		15	2	1	3	4	18	16	19	9	11
Ordem de Realização		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pressão Total	bar	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	56,0	47,5	56,3	47,7	68,8
Temperatura	K	622,7	622,7	622,5	642,5	642,5	622,6	622,6	623,1	633,1	616,2
Velocidade	h ⁻¹	2,0	2,2	1,0	1,0	2,2	2,2	2,1	2,2	1,6	1,7
Rel H ₂ / Carga	Nl H ₂ /l	534,2	477,9	276,3	277,1	274,1	273,7	283,1	276,9	277,7	267,5
Rendimentos											
Metano	%m	0,014	0,013	0,025	0,062	0,037	0,015	0,014	0,015	0,025	0,013
Etano	%m	0,010	0,009	0,020	0,051	0,027	0,010	0,010	0,010	0,020	0,009
Propano	%m	0,015	0,014	0,032	0,069	0,044	0,017	0,015	0,019	0,028	0,013
i-Butano	%m	0,005	0,005	0,008	0,016	0,010	0,005	0,005	0,005	0,007	0,004
n-Butano	%m	0,015	0,016	0,025	0,049	0,032	0,016	0,016	0,016	0,022	0,014
i-Pentano	%m	0,013	0,016	0,021	0,032	0,024	0,015	0,014	0,014	0,016	0,012
n-Pentano	%m	0,016	0,018	0,031	0,040	0,036	0,020	0,018	0,020	0,168	0,017
H ₂ S	%m	0,425	0,416	0,429	0,435	0,432	0,403	0,402	0,403	0,426	0,403
NH ₃	%m	0,050	0,042	0,081	0,105	0,066	0,046	0,037	0,045	0,050	0,062
Carbonos (n.d.M.)											
CA	%m	17,2	17,7	17,4	18,1	18,6	19,2	19,6	19,0	18,8	18,3
CN	%m	33,4	33,2	34,5	33,1	32,8	32,5	31,7	32,7	33,1	34,0
CP	%m	49,4	49,1	48,1	48,8	48,6	48,3	48,7	48,3	48,1	47,7
Purificações											
Enxofre Total	%m	93,8	91,9	94,7	96,1	95,4	89,1	88,6	88,9	94,1	89,1
Nitrogênio Total	%m	34,1	28,7	55,5	71,7	45,2	30,9	25,1	30,8	34,4	42,7
Olefinas	%m	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Aromáticos	%m	24,0	22,7	18,4	19,4	18,7	25,9	23,1	16,8	20,9	20,2
Consumo de Hidrogênio											
HDA	Nl H ₂ /kg	44,7	40,9	46,8	42,2	38,2	33,6	30,7	35,2	36,7	40,4
HO	Nl H ₂ /kg	3,2	2,8	3,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,7	2,6	3,1
HDN	Nl H ₂ /kg	2,6	2,2	2,4	2,3	2,0	4,2	5,5	1,9	3,4	2,6
HDS	Nl H ₂ /kg	8,4	8,2	8,0	8,0	7,9	8,5	8,6	7,9	8,5	8,4
HCC	Nl H ₂ /kg	0,00	0,03	0,70	3,29	1,20	1,15	0,34	0,90	1,52	1,15
Consumo Total	Nl H ₂ /kg	58,9	54,1	61,1	59,2	52,3	50,2	47,7	48,6	52,7	55,7

Tabela B.10 (2ª Parte)											
Resultados dos Balanços de Materiais dos Testes da Corrida CI-1 - Isotérmica											
Variáveis		Números dos testes									
		12	13	14	5	6	7	8	10	20	17
Ordem de Realização		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Pressão Total	bar	69,3	69,1	68,8	81,6	81,6	81,9	81,9	89,5	55,5	56,0
Temperatura	K	650,2	633,2	632,2	622,5	623,6	643,5	643,5	633,5	623,6	573,8
Velocidade	h ⁻¹	1,6	0,6	2,6	1,0	2,2	1,0	2,2	1,6	2,2	2,2
Rel H ₂ / Carga	Nl H ₂ /l	275,7	302,5	275,2	274,4	284,8	274,4	275,9	277,9	282,2	275,9
Rendimentos ^(*)											
Metano	% m	0,056	0,054	0,018	0,023	0,151	0,058	0,033	0,028	0,015	0,003
Etano	% m	0,051	0,037	0,014	0,019	0,011	0,052	0,029	0,023	0,011	0,001
Propano	% m	0,063	0,062	0,019	0,024	0,014	0,065	0,035	0,028	0,017	0,022
i-Butano	% m	0,016	0,016	0,006	0,007	0,005	0,018	0,009	0,008	0,006	0,002
n-Butano	% m	0,048	0,047	0,018	0,021	0,015	0,051	0,029	0,025	0,020	0,008
i-Pentano	% m	0,030	0,032	0,014	0,017	0,013	0,033	0,020	0,020	0,017	0,010
n-Pentano	% m	0,038	0,039	0,019	0,023	0,017	0,040	0,026	0,025	0,024	0,014
H ₂ S	% m	0,445	0,448	0,416	0,433	0,414	0,449	0,436	0,432	0,401	0,271
NH ₃	% m	0,106	0,132	0,057	0,101	0,064	0,133	0,090	0,103	0,039	0,001
Carbonos (n.d.M.)											
CA	% m	17,5	15,8	18,5	16,7	17,9	16,0	17,3	16,8	19,1	21,6
CN	% m	34,2	35,6	33,2	35,5	34,1	35,2	34,4	35,3	32,3	28,8
CP	% m	48,3	48,6	48,3	47,8	48,1	48,8	48,3	47,9	48,6	49,6
Purificações											
Enxofre	% m	98,3	99,0	91,9	95,6	91,3	99,1	96,4	95,4	88,6	59,9
Nitrogênio	% m	73,0	90,3	39,3	69,4	43,9	91,1	61,7	70,9	26,8	1,0
Olefinas	% m	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Aromáticos	% m	22,3	25,5	33,0	21,5	29,3	24,1	32,1	26,6	28,7	8,0
Consumo de Hidrogênio											
HDA	Nl H ₂ /kg	46,3	59,7	38,8	52,7	43,3	57,8	47,8	51,7	34,3	14,9
HO	Nl H ₂ /kg	3,1	3,6	3,0	3,5	3,2	3,8	3,5	3,7	3,1	2,7
HDN	Nl H ₂ /kg	3,3	5,6	6,9	3,0	5,3	3,4	7,0	4,7	5,4	0,0
HDS	Nl H ₂ /kg	8,0	8,8	8,9	8,2	8,6	8,2	8,9	8,6	8,5	5,3
HCC	Nl H ₂ /kg	3,23	2,16	0,81	1,64	0,24	2,45	0,79	1,27	0,47	0,00
Consumo Total	Nl H ₂ /kg	63,9	79,9	58,4	69,0	60,6	75,7	68,0	70,0	51,8	22,9

(*) Rendimentos expressos em % mássica da carga.

Tabela B.11					
Resultados dos Balanços Materiais dos Testes da Corrida CA-1					
		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Pressão Total	bar	55,8	55,9	55,9	56,1
Volume do leito	cm ³	500	500	500	500
Velocidade espacial real	h ⁻¹	2,153	1,009	0,994	2,183
Rendimentos de Gases					
Metano	%m	0,014	0,026	0,042	0,014
Etano	%m	0,010	0,022	0,037	0,010
Propano	%m	0,019	0,029	0,044	0,014
i-Butano	%m	0,005	0,008	0,011	0,004
n-Butano	%m	0,017	0,026	0,036	0,016
i-Pentano	%m	0,014	0,019	0,024	0,012
n-Pentano	%m	0,019	0,027	0,034	0,018
H2S	%m	0,423	0,443	0,449	0,418
NH3	%m	0,055	0,093	0,103	0,040
Carbono Arom/massa total		16,0	15,4	15,4	16,2
Carbono Naf/massa total		28,8	29,4	29,1	28,5
Carbono (Naf +Ar)/massa total		44,8	44,8	44,5	44,8
Conversões					
Enxofre	%m	93,4	97,9	99,1	92,3
Nitrogênio Total	%m	37,9	63,5	70,8	27,1
Aromáticos (n.d.M.)	%m	22,3	25,4	25,6	21,2
Consumo de Hidrogenio					
HDS	NI/kg	8,4	8,8	8,9	8,3
HDN	NI/kg	2,9	4,9	5,4	2,1
HCC	NI/kg	0,00	1,05	1,55	0,00
HO	NI/kg	3,3	3,4	3,5	3,3
HDA	NI/kg	39,7	45,2	45,7	37,7
Consumo total	NI/kg	54,3	63,35	65,05	51,4

Tabela B.12					
Resultados dos Balanços Materiais dos Testes da Corrida CA-2					
		Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4
Pressão Total	bar	57,8	58,1	58,2	57,7
Volume do leito	cm ³	518,0	518,0	518,0	518,0
Velocidade espacial real	h ⁻¹	1,13	1,42	1,15	1,14
Rendimentos de Gases					
Metano	%m	0,057	0,022	0,012	0,015
Etano	%m	0,020	0,019	0,006	0,008
Propano	%m	0,063	0,047	0,015	0,015
i-Butano	%m	0,009	0,010	0,003	0,003
n-Butano	%m	0,026	0,032	0,009	0,010
i-Pentano	%m	0,013	0,002	0,004	0,005
n-Pentano	%m	0,016	0,023	0,005	0,006
H ₂ S	%m	0,271	0,270	0,266	0,265
NH ₃	%m	0,032	0,030	0,026	0,025
Carbono Arom/massa total		9,2	9,6	9,8	10,3
Carbono Naf/massa total		32,0	32,0	32,2	31,4
Carbono (Naf +Ar)/massa total		41,3	41,6	42,0	41,7
Conversões					
Enxofre	%m	99,9	99,7	98,2	97,8
Nitrogênio Total	%m	94,6	88,7	74,6	72,2
Aromáticos (n.d.M.)	%m	39,0	36,9	35,5	32,6
Consumo de Hidrogenio					
HDS	Nl/kg	5,4	5,3	5,3	5,3
HDN	Nl/kg	1,7	1,6	1,3	1,3
HCC	Nl/kg	0,7	0,5	0,2	0,2
HDA	Nl/kg	55,2	52,2	50,0	46,1
Consumo total	Nl/kg	63,1	59,6	56,8	52,9

Anexo C –Deduções de Equações

C.1) Balanço de Material no Reator

O balanço de material do reator é função das taxas das reações. Portanto, inicia-se modelagem com a definição do modelo cinético empregado, que varia de acordo com o composto.

Como já foi comentado no Capítulo 4, as reação de HDS e HDN podem ser representadas pela lei de potência da seguinte forma:

$$-\frac{d(C_i)}{dt} = k_{oi} \times e^{-E_i/(RT)} \times C_i^{m_i} \times PPH_2^n \quad \text{Equação C.1}$$

O modelo deve ser reordenado para permitir a utilização de métodos numéricos para estimativa dos quatro parâmetros de cada uma das duas reações (k_{oi} , E_i , m_i e n ; onde $i=S$ para composto sulfurado e $i=N$ para composto nitrogenado).

Definindo-se a conversão do reagente i como X_i , a concentração do reagente pode ser obtida em função de sua concentração inicial através da expressão $C_i = C_{i0}(1 - X_i)$, onde C_{i0} é a concentração inicial do reagente i na carga. Substituindo essa expressão na Equação C.1, obtêm-se a equação cinética em função da conversão representada abaixo:

$$\frac{d(X_i)}{dt} = k_{oi} \times e^{-E_i/(RT)} \times C_{i0}^{(m_i-1)} \times (1 - X_i)^{m_i} \times PPH_2^n \quad \text{Equação C.2}$$

O tempo espacial (t) pode ser calculado como sendo a razão entre a massa de catalisador e a vazão mássica de carga: $t = M/Q$; onde M é a massa de catalisador e Q é a vazão mássica de carga. Usando essa expressão e integrando a equação C.2, obtém-se a equação C.3 apresentada a seguir, que representa o modelo para as reações com $m_i \neq 1$:

$$X_i = 1 - \left(1 + \frac{(m_i - 1) \times M \times k_{oi} \times e^{-\frac{E_i}{RT}} \times C_{i0}^{(m_i-1)} \times PPH_2^{n_i}}{Q} \right)^{\frac{-1}{(m_i-1)}} \quad \text{Equação C.3}$$

Quanto à reação de hidrogenação de aromáticos (HDA), em determinadas condições de baixa pressão de hidrogênio e elevadas temperaturas, essa reação pode atingir o equilíbrio termodinâmico, que impõe um limite máximo à conversão de aromáticos, desse modo será analisado um modelo que permite a reversibilidade das reações de hidrogenação, conforme a equação a seguir:

$$-\frac{d(Car)}{dt} = k_{oar} \times e^{-\frac{E_{ar}}{RT}} \times Car^{m_{ar}} \times PPH_2^n - k_{onf} \times e^{-\frac{E_{nf}}{RT}} \times C_{nf}^{m_{nf}} \quad \text{Equação C.4}$$

Considera-se que a concentração de naftênicos (C_{nf}) está relacionada com a concentração inicial dos aromáticos (C_{ar0}) e com a conversão (X_{ar}) através da expressão C_{nf} = C_{nf0} + C_{ar0} × X_{ar}. Pode-se integrar a Equação C.4 e obter a seguinte equação:

$$X_{ar} = \frac{\left(k_{oar} \times PPH_2^n - \frac{k_{onf} \times C_{nf0}}{C_{ar0}} \right)}{\left(k_{oar} \times PPH_2^n + k_{onf} \right)} \times \left(1 - e^{\left(\frac{-(k_{oar} \times PPH_2^n + k_{onf}) \times M}{Q} \right)} \right) \quad \text{Equação C.5}$$

A Equação C.5 é utilizada com as seguintes restrições:

$$X_{ar} < \frac{\left(k_{oar} \times PPH_2^n - \frac{k_{onf} \times C_{nf0}}{C_{ar0}} \right)}{\left(k_{oar} \times PPH_2^n + k_{onf} \right)} \quad \text{e} \quad \left(k_{oar} \times PPH_2^n - k_{onf} \right) \neq 0$$

Para reparametrizar o fator de frequência k_{oi} e a temperatura, utilizam-se as expressões a seguir:

$$k_{oi} = e^{\left(k_{oi}^* + \frac{E_i^*}{R} \right)} \quad \text{com} \quad T^* = \frac{(T - T_{ref})}{T} \quad \text{e} \quad E_i^* = \frac{E_i}{T_{ref}} \quad \text{Equação C.6}$$

Finalmente, o fator de frequência k_{oi} reparametrizado é obtido para as equações cinéticas de HDS, HDN e HDA ($i=S, i=N, i=ar, i=nf$) apresentada de forma genérica abaixo.

$$k_{oi} \times e^{\left(\frac{-E_i}{RT}\right)} = e^{\left(k_{oi}^* + \left(\frac{E_i^*}{R}\right) \times T^*\right)} \quad \text{Equação C.7}$$

Fazendo as devidas substituições, obtêm-se as equações para HDS e HDN apresentadas a seguir:

$$\frac{d(X_i)}{dt} = \exp\left(k_{oi}^* + \frac{E_i^*}{R} \times T^*\right) \times (C_{io})^{(m_i-1)} \times (1 - X_i)^{(m_i)} \times PPH_2^n \quad \text{Equação C.8}$$

Da mesma forma a equação para HDA pode ser obtida na forma.

$$\frac{d(X_{ar})}{dt} = \left\{ \begin{array}{l} - \left[\exp\left(k_{oar}^* + \frac{E_{ar}^*}{R} \times T^*\right) \times PPH_2^n + \exp\left(k_{nfr}^* + \frac{E_{nr}^*}{R} \times T^*\right) \right] \times X_{ar} \\ + \left[\exp\left(k_{oar}^* + \frac{E_{ar}^*}{R} \times T^*\right) \times PPH_2^n - \exp\left(k_{nfr}^* + \frac{E_{nr}^*}{R} \times T^*\right) \times \frac{C_{nf0}}{C_{ar0}} \right] \end{array} \right\} \quad \text{Equação C.9}$$

C.2) Balanço de Energia no Reator

Para o caso geral, é conveniente analisar um pequeno volume de controle cilíndrico no interior do reator, utilizando coordenadas cilíndricas para o equacionamento do problema. Considera-se, para efeito de simplificação da análise, que o fluxo radial é desprezível e que o modelo pseudo-homogêneo pode ser aplicado; isto é, o fluido contido em uma pequena porção do leito catalítico pode ser caracterizado pela temperatura, pressão e composição, todas referenciadas no seio do fluido. Também será considerado apenas o sistema estacionário.

Para um sistema unidimensional, representado na Figura C.1, não ocorre variação significativa tanto da temperatura quanto da concentração radialmente. A principal resistência à troca de energia térmica se encontra em uma pequena camada situada junto à parede do reator. Portanto, pode-se escrever o balanço de energia da seguinte forma, para um elemento de volume no interior do reator, conforme Equação C.10, que relaciona a perda de energia para o ambiente.

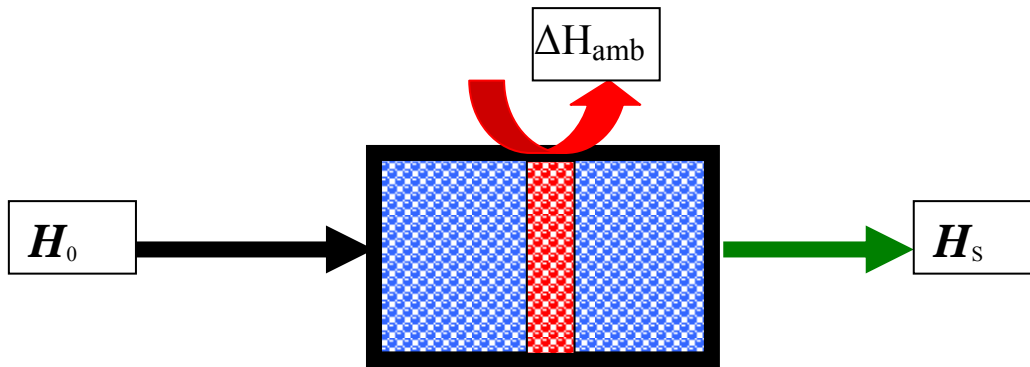


Figura C.1- Elemento finito ΔZ

$$\frac{\pi \cdot d_r^2}{4} \times \left[\left(\frac{Q_M}{A} \times H_t \right)_{Z+\Delta Z} - \left(\frac{Q_M}{A} \times H_t \right)_Z \right] - \pi \times d_r \times \Delta Z \times h_w \times (T - T_{ext}) - K_z \times \frac{\pi \times d_r^2}{4} \times \left[\left(\frac{\partial T}{\partial Z} \right)_{Z+\Delta Z} - \left(\frac{\partial T}{\partial Z} \right)_Z \right] = r_i \times (-\Delta H_{ri}) \times \frac{\pi \times d_r^2}{4} \times \Delta Z \quad \text{Equação C.10}$$

Onde h_w é coeficiente de transferência de calor na parede, d_r é o diâmetro do reator, Q_M é a vazão molar total, H_t é a entalpia da corrente, K_z é a condutividade térmica do leito, r_i é a taxa de reação do composto i e ΔH_{ri} é o calor de reação do composto i .

Analisando o balanço molar no elemento de volume para o composto “ i ” e considerando o sistema estacionário, identificam-se na equação C.10 todos os elementos importantes ao balanço de energia que serão apresentados a seguir

Diferença da energia entre o material que entra e o que sai do elemento devido ao fluxo.

$$\frac{\pi \times d_r^2}{4} \times \left[\left(\frac{Q_M}{A} \times H_t \right)_{Z+\Delta Z} - \left(\sum \frac{Q_M}{A} \times H_t \right)_Z \right] \quad \text{Equação C.11}$$

Energia que sai do elemento devido à troca com o ambiente.

$$-\pi \times d_r \times \Delta Z \times h_w \times (T - T_{ext}) \quad \text{Equação C.12}$$

Diferença da energia que entra e sai por condução dos elementos do leito.

$$-K_z \times \frac{\pi \times d_r^2}{4} \times \left[\left(\frac{\partial T}{\partial Z} \right)_{Z+\Delta Z} - \left(\frac{\partial T}{\partial Z} \right)_Z \right] \quad \text{Equação C.13}$$

Energia gerada pela reação do composto i.

$$r_i \times (-\Delta H_{ri}) \times \frac{\pi \times d_r^2}{4} \times \Delta Z \quad \text{Equação C.14}$$

A equação C.10 pode ser escrita na forma diferencial, considerando a energia liberada total para todas as reações, conforme a equação.

$$\frac{d\left(\frac{Q_M}{A} * H_i\right)}{dZ} + \frac{4}{d_r} \times h_w * (T - T_{ext}) - K_z \times \frac{d^2 T}{dZ^2} = \sum r_i \times \Delta H_{ri} \quad \text{Equação C.15}$$

Como o reator é adiabático e a condução pelo leito é muito pequena, quando comparada com a energia liberada pelas reações e a energia transportada pelo fluido, a equação C.15 pode ser reduzida à equação abaixo.

$$\frac{d\left(\frac{Q_M}{A} * H_i\right)}{dZ} = \sum r_i \times \Delta H_{ri} \quad \text{Equação C.16}$$

C.3) Modelo Matemático para o Reator Adiabático

O reator adiabático pode ser representado matematicamente através de um sistema de equações diferenciais. Porém, que se obtenham as conversões ao longo do leito, as equações cinéticas deveram ser modificadas. Admitindo que o tempo pode ser expresso em função da razão entre o incremento de altura e a velocidade linear do líquido, de acordo com a equação a seguir.

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{dX_i}{dZ} \times U_1 \quad \text{Equação C.17}$$

As equações apresentadas podem ser escritas na forma das equações C.18 e C.19 apresentadas a seguir

$$\frac{d(X_i)}{dZ} = \frac{1}{U_1} \times \exp\left(k_i^* + \frac{E_i^*}{R} \times T^*\right) \times (C_{S0})^{(mi-1)} \times (1 - X_i)^{(mi)} \times PPH_2^{ni} \quad \text{Equação C.18}$$

$$\frac{d(X_{ar})}{dZ} = \frac{1}{U_1} \times \left\{ \begin{array}{l} - \left[\exp\left(k_{oar}^* + \frac{E_{ar}^*}{R} \times T^*\right) \times PPH_2^{ni} + \exp\left(k_{onf}^* + \frac{E_{nf}^*}{R} \times T^*\right) \times X_{ar} \right] \\ + \left[\exp\left(k_{oar}^* + \frac{E_{ar}^*}{R} \times T^*\right) \times PPH_2^{ni} - \exp\left(k_{onf}^* + \frac{E_{nf}^*}{R} \times T^*\right) \times \frac{C_{nf0}}{C_{Ar0}} \right] \end{array} \right\}$$

Equação C.19

Sendo a temperatura resultante de integração simultânea da Equação C.16.