



MODELAGEM DA DESATIVAÇÃO CATALÍTICA NO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DO BIOETANOL

Rafael Brandão Demuner

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

MODELAGEM DA DESATIVAÇÃO CATALÍTICA NO PROCESSO DE
DESIDRATAÇÃO DO BIOETANOL

Rafael Brandão Demuner

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc

Prof. André Luiz Hemerly Costa, D.Sc.

Prof. Fabio Barbosa Passos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2016

Demuner, Rafael Brandão

Modelagem da Desativação Catalítica no Processo de Desidratação do Bioetanol/Rafael Brandão Demuner. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XXII, 147 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 133 – 137.

1. Modelagem Matemática. 2. Simulação Numérica.
3. Desativação Catalítica. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Dedico esta dissertação à minha
família, grandes exemplos para
mim.*

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Argimiro e Príamo, que estiveram presentes em todos os momentos, compartilhando conhecimentos e discussões sobre temas relevantes da engenharia química. Obrigado pela paciência, pela amizade e pelas diversas oportunidades que foram concedidas a mim.

À minha família, Braz, Tânia e Gabriela, que sempre me apoiaram, fazendo o possível para que eu tivesse a oportunidade de estudar e me aperfeiçoar. Agradeço pelo carinho, amor e respeito, mesmo que distante. Tenho vocês como exemplo!

À família Demuner, pela compreensão da minha ausência em algumas reuniões/eventos familiares em função da distância e compromissos. Agradeço pelo apoio e carinho!

À minha namorada, Mariele, que é minha companheira desde a graduação e também me acompanhou no mestrado. Muito mais do que isso, também tem me acompanhado na vida! Agradeço pela paciência, carinho e por sempre estar presente em todos os momentos e conquistas.

À Verena, Poline, Aldo, Lucilene, Lucas e Tadeu, agradeço por sempre me receberem da melhor forma possível, pelo respeito, pelo carinho e pelo apoio em diversos momentos.

A equipe do Projeto Eteno Verde, Gobério e Vivi, vocês muito contribuíram para o alcance dos resultados e em muitas discussões que foram essenciais para o andamento do trabalho. Além das questões técnicas, agradeço também pela amizade!

Aos colegas do LASAP, pelo companheirismo, pela amizade e por tornarem o ambiente de trabalho agradável e por terem me recebido muito bem, desde o meu primeiro dia no laboratório.

Aos companheiros da G130, laboratório o qual eu também passava grande parte do meu tempo. Obrigado por serem sempre receptivos e pela amizade.

A equipe da Braskem, Roberto Werneck e Gabriel, pelas excelentes discussões que tivemos durante as reuniões de acompanhamento e por todo o conhecimento repassado.

Aos meus amigos de infância, Daniel, Fabiano e Vinícius, apesar da distância, tenho muito carinho e preservo a amizade de vocês.

Ao CNPq e a FAPERJ, pelo apoio financeiro durante o período do mestrado.

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

MODELAGEM DA DESATIVAÇÃO CATALÍTICA NO PROCESSO DE DESIDRATAÇÃO DO BIOETANOL

Rafael Brandão Demuner

Fevereiro/2016

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Príamo Albuquerque Melo Jr.

Programa: Engenharia Química

A utilização da rota de desidratação do etanol é uma realidade para a produção de eteno a partir de fontes renováveis, suportado tanto pelas questões ambientais como também pelas oscilações no preço do barril de petróleo, que é a matéria-prima do processo de pirólise a vapor, sendo essa a principal rota utilizada para a obtenção de eteno atualmente. O cenário brasileiro é muito favorável à produção do eteno a partir do etanol, uma vez que o País é líder na produção a partir da cana-de-açúcar e se apresenta em segundo lugar como maior produtor mundial. De fato, em 2010, foi inaugurada uma planta industrial operada por uma empresa nacional produzindo o eteno a partir do etanol. Com o objetivo da melhor compreensão e entendimento desse processo, foi desenvolvido e implementado no simulador EMSO um modelo matemático desse sistema. A modelagem é baseada em um reator tubular com dispersão axial, considerando as equações de conservação de massa, momentum e energia. Além disso, a desativação do catalisador é um fenômeno conhecido nesse processo, que acontece principalmente devido à formação de coque. Dessa forma, foi desenvolvido um modelo matemático da desativação do catalisador, que considera espécies presentes no meio como precursores da desativação. Os resultados obtidos mostram a capacidade de predição do modelo proposto, que foi validado com os dados de uma planta industrial.

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

MODELING OF CATALYST DEACTIVATION IN THE BIOETHANOL DEHYDRATION PROCESS

Rafael Brandão Demuner

February/2016

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Department: Chemical Engineering

The use of ethanol dehydration route is a reality for the production of ethylene from renewable sources, supported by environmental appeal and oil prices fluctuations, which is the raw material of steam cracking process, this being the main route used today for obtaining ethylene. The Brazilian situation is very favorable to the production of ethylene from ethanol, since the country is a leader in its production from sugarcane and is in second place as world's largest ethanol producer. Indeed, in 2010 it was opened an industrial plant operated by a national company producing ethylene from ethanol. With the aim of better understanding of this process it was developed and implemented in the EMSO process simulator a mathematical model of this system. The modeling is based on a tubular reactor with axial dispersion, considering the mass conservation equations, momentum and energy. In addition, the deactivation of the catalyst is a known phenomenon in this process, which takes place mainly due to coke formation. Thus, it was developed a mathematical model of catalyst deactivation, which considers species present in the reaction system as coking precursors. The results obtained show the predictive ability of the model, that has been validated with the data of an industrial plant.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Símbolos	xv
Lista de Abreviaturas	xxii
1 Introdução	1
1.1 Motivação e Contextualização	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Estrutura da Dissertação	3
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Matéria-Prima: Etanol	5
2.2 Indústria Petroquímica e a Produção de Eteno	6
2.3 O Processo de Desidratação do Etanol	7
2.3.1 Breve Histórico	7
2.3.2 Descrição do Processo	8
2.3.3 Catalisadores e Mecanismos de Reação	9
2.3.4 Reações Possíveis	13
2.3.5 Modelos Cinéticos	14
2.4 Desativação Catalítica	16
2.4.1 Desativação em Reatores de Leito Fixo	18
2.4.2 Desativação no Processo de Desidratação do Etanol	19
2.4.3 Desativação no Processo de Desidratação de Outros Álcoois	21
2.5 Modelagem de Reatores de Leito Fixo	26
2.5.1 Equações de Conservação de Massa, Energia e Momentum	26
2.5.2 Modelagem de Reatores de Leito Fixo no Processo de Desidratação do Etanol	28
2.6 Métodos Numéricos	31
2.6.1 Métodos Numéricos para Sistemas Distribuídos	31

3	Metodologia	40
3.1	Modelagem Cinética	40
3.2	Modelagem do Reator	43
3.2.1	Hipóteses Simplificadoras	43
3.2.2	Modificações nas Equações do Modelo do Reator	44
3.2.3	Equações do Modelo	47
3.2.4	Adimensionamento do Modelo	52
3.2.5	Equações do Modelo em Termos das Variáveis Adimensionais	54
3.2.6	Discretização da Variável Espacial	57
3.3	Modelagem de Equipamentos Auxiliares	57
3.3.1	Modelo do Trocador de Calor e Fornos	57
3.3.2	Modelo do Misturador de Correntes	58
3.4	Modelagem da Desativação Catalítica	59
3.4.1	Evidências da Desativação Catalítica Industrialmente	59
3.4.2	Modelo Proposto	60
3.5	Tratamento dos Dados da Planta Industrial	63
3.5.1	Descrição da Planta Industrial	64
3.5.2	Definição das Variáveis Medidas de Interesse	64
3.5.3	Medições Disponíveis	65
3.5.4	Obtenção das Variáveis de Interesse	66
3.5.5	Rotina para o Tratamento Estatístico dos Dados	67
3.6	Estimação de Parâmetros	69
3.6.1	Definição do Problema de Estimação de Parâmetros	69
3.6.2	Estimação de Parâmetros do Modelo Estacionário	71
3.6.3	Estimação de Parâmetros do Modelo Dinâmico	75
3.6.4	Determinação do Intervalo de Confiança dos Parâmetros	76
4	Resultados e Discussões	78
4.1	Parâmetros do Processo	78
4.1.1	Dados Termodinâmicos	78
4.1.2	Números Adimensionais	80
4.2	Teste de Convergência de Malha	81
4.2.1	Solução Obtida Através de Diferenças Finitas	82
4.2.2	Solução Obtida Através da Colocação Ortogonal em Elementos Finitos	83
4.3	Estimação de Parâmetros: Modelo Estacionário	87
4.3.1	Intervalo de Confiança dos Parâmetros Estimados	87
4.4	Comparação com os Dados Experimentais: Modelo Estacionário	90
4.5	Simulação do Processo: Modelo Estacionário	98

4.5.1	Perfis das variáveis no Período 3	98
4.6	Estimação de Parâmetros: Modelo Dinâmico	109
4.6.1	Intervalo de Confiança dos Parâmetros Estimados	109
4.7	Comparação com os Dados Experimentais: Modelo Dinâmico	109
4.8	Simulação do Processo: Modelo Dinâmico	113
4.8.1	Efeito da Desativação Catalítica nas Variáveis de Estado . . .	117
4.8.2	Efeito da Desativação Catalítica no Desempenho do Reator . .	125
5	Conclusões	130
5.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	131
	Referências Bibliográficas	133
A	Algumas Demonstrações	138
A.1	Relação Entre as Velocidades Médias Mássica e Molar	138
A.2	Equação da Continuidade por Espécie em termos da Velocidade Média Mássica	140
A.3	Condição de Contorno para as Espécies em termos da Velocidade Média Mássica	143
A.4	Condição de Contorno para a Temperatura escrita em Termos de Energia	144
A.5	Equação da Continuidade e da Conservação Momentum em Meios Porosos	145
A.5.1	Equação da Continuidade	145
A.5.2	Equação da Conservação de Momentum	145

Lista de Figuras

2.1	Esquema do processo de desidratação do etanol. Adaptado de MORSCHBACKER (2009).	8
2.2	Mecanismo de reação proposto para álcoois primários, no qual A representa o etanol, E o éter etílico, O o eteno e W a água (KNOZINGER e RAINER, 1966).	11
2.3	Mecanismo de reação proposto (adaptado de ARAI <i>et al.</i> (1967)). . .	12
2.4	Evolução temporal do perfil de concentração de reagente no interior do reator.	18
2.5	Movimento do perfil de temperatura no interior do reator.	19
2.6	Mecanismo de desativação proposto por CHEN <i>et al.</i> (2000).	23
2.7	Mecanismo de desativação proposto por HAW e MARCUS (2005). . .	23
2.8	Perfil de deposição de coque no processo MTO (Adaptado de BLEKEN <i>et al.</i> (2013)).	25
2.9	Esquema do método de colocação ortogonal em elementos finitos. . .	38
3.1	Evolução temporal dos valores medidos pelos termopares no interior do leito catalítico do Reator A.	60
3.2	Análise de sensibilidade dos parâmetros no modelo proposto para o perfil inicial de atividade catalítica.	63
3.3	Medições do processo de desidratação do etanol.	64
3.4	Rotina para tratamento dos dados de processo.	68
4.1	Logaritmo da norma infinita em função do número de pontos de discretização.	83
4.2	Logaritmo da norma infinita em função do número de pontos de discretização.	84
4.3	Correlação proposta para os fatores de correção do balanço de massa.	90
4.4	Perfil de temperatura para os reatores no Período 1.	91
4.5	Perfil de temperatura para os reatores no Período 2.	92
4.6	Perfil de temperatura para os reatores no Período 3.	92

4.7	Valores preditos e observados para as perda de carga nos trocadores de calor.	97
4.8	Logaritmo (base 10) do número de Damköhler em função do comprimento.	99
4.9	Logaritmo (base 10) da constante de equilíbrio em função do comprimento.	100
4.10	Conversão de etanol em função da posição espacial no Período 3.	101
4.11	Perfil axial de pressão no Período 3.	101
4.12	Perfis de massa específica e velocidade.	103
4.13	Perfil axial da concentração total no Período 3.	103
4.14	Perfil axial de concentração de água no Período 3.	104
4.15	Perfil axial de concentração de eteno no Período 3.	105
4.16	Perfil axial de concentração de etanol no Período 3.	105
4.17	Perfil axial de concentração de éter etílico no Período 3.	106
4.18	Perfil axial de concentração de acetaldeído no Período 3.	107
4.19	Perfil axial de concentração de hidrogênio no Período 3.	107
4.20	Perfil axial de concentração de buteno no Período 3.	108
4.21	Perfil de atividade catalítica no Período 3.	108
4.22	Perturbações nas variáveis de entrada durante o tempo de campanha.	110
4.23	Evolução temporal dos valores de temperatura aferidos pelos termopares em diferentes posições axiais (modelo: —, dados experimentais: ●).	111
4.24	Evolução temporal do fator de correção do balanço de massa (f_{pM})	113
4.25	Evolução temporal do perfil axial de atividade catalítica no Reator A (em termos de % do tempo total de simulação).	114
4.26	Superfície tridimensional de atividade catalítica no Reator A.	115
4.27	Evolução temporal do perfil de temperatura no Reator A (em termos de % do tempo total de simulação).	116
4.28	Superfície tridimensional de temperatura no Reator A.	116
4.29	Comparação entre os perfis axiais de temperatura para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.	117
4.30	Comparação entre os perfis axiais de concentração de água para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.	118
4.31	Comparação entre os perfis axiais de concentração de eteno para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.	119

4.32	Comparação entre os perfis axiais de concentração de etanol para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.	120
4.33	Comparação entre os perfis axiais de concentração de éter etílico para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.	121
4.34	Comparação entre os perfis axiais de concentração de acetaldeído para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.	121
4.35	Comparação entre os perfis axiais de concentração de hidrogênio para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.	122
4.36	Comparação entre os perfis axiais de concentração de buteno para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.	122
4.37	Comparação entre os perfis axiais de massa molar para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.	123
4.38	Comparação entre os perfis axiais de conversão para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.	123
4.39	Comparação entre os perfis axiais de massa específica para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.	124
4.40	Comparação entre os perfis axiais de velocidade para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.	125
4.41	Evolução temporal da conversão do Reator A.	127
4.42	Evolução temporal da produção de eteno do Reator A.	128
4.43	Evolução temporal do rendimento a eteno do Reator A.	128
4.44	Evolução temporal da seletividade a eteno do Reator A.	129

Lista de Tabelas

2.1	Possíveis reações no processo de desidratação do etanol.	14
2.2	Mecanismos de desativação (adaptado de BARTHOLOMEW (2001)).	17
3.1	Espécies químicas consideradas no sistema reacional.	41
3.2	Coeficientes estequiométricos.	41
3.3	Valores para as ordens de reação.	42
3.4	Medições disponíveis do processo.	65
4.1	Parâmetros termodinâmicos utilizados na simulação do processo. . . .	79
4.2	Valores dos números adimensionais.	80
4.3	Teste de malha: valores dos erros em função da discretização.	82
4.4	Teste de malha: valores dos erros em função da discretização.	86
4.5	Parâmetros estimados e seus intervalos de confiança para o modelo estacionário no Período 3.	87
4.6	Valores dos fatores de correção para o balanço de massa nos Períodos 1, 2 e 3.	89
4.7	Posição axial adimensional dos termopares distribuídos ao longo dos leitos.	93
4.8	Desvios absolutos do perfil de temperatura no período 1.	93
4.9	Desvios absolutos do perfil de temperatura no período 2.	94
4.10	Desvios absolutos do perfil de temperatura no período 3.	94
4.11	Comparação entre os valores predito e observado da conversão de etanol normalizada nos três períodos.	95
4.12	Comparação das frações molares no Período 1.	96
4.13	Comparação das frações molares no Período 2.	97
4.14	Comparação das frações molares no Período 3.	97
4.15	Parâmetros estimados e seus intervalos de confiança para o modelo de desativação catalítica.	109
4.16	Erros absolutos de predição dos termopares.	113

Lista de Símbolos

BK	Número de Blake-Kozeny [-]
BP	Número de Blake-Plummer [-]
$\hat{C}_{p,f}$	Capacidade Calorífica Específica da Mistura na Alimentação [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
$\hat{C}_{p,M}$	Capacidade Calorífica Específica da Mistura [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
$\hat{C}_{p,s}$	Capacidade Calorífica Específica do Catalisador [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
$\hat{C}_{p,ref}$	Capacidade Calorífica Específica de Referência [J.kg ⁻¹ .K ⁻¹]
CE	Número Adimensional: Relação Energia Mecânica x Energia Interna [-]
C^o	Concentração no Estado de Referência [mol.m ⁻³]
C_i	Concentração Molar da Espécie i [mol.m ⁻³]
$C_{i,f}$	Concentração da Espécie i na Corrente de Alimentação [mol.m ⁻³]
C_i	Concentração da Espécie i [-]
C_{ref}	Concentração de Referência [mol.m ⁻³]
C_t	Concentração Total do Sistema [mol.m ⁻³]
D	Diâmetro do Leito [m]
$D_{i,M}$	Coefficiente de Difusão Mássico da Espécie i na Mistura [m ² .s ⁻¹]
D_M	Coefficiente de Difusão Mássico da Mistura [m ² .s ⁻¹]
$D_{M,ref}$	Coefficiente de Difusão Mássico de Referência [m ² .s ⁻¹]
D_p	Diâmetro da Partícula de Catalisador [m]

Da_d	Número de Damköhler da Taxa de Desativação Catalítica [-]
Da_j	Número de Damköhler da Reação j [-]
Da_w	Número de Damköhler do Efeito Atenuante da Água [-]
$E_{a,j}$	Energia de Ativação da Reação j [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]
Eu	Número de Euler [-]
F	Forças Externas Atuando no Fluido por Unidade de Volume [Pa.m^{-1}]
F_{obj}	Função Objetivo [-]
$F_w^{(n)}$	Vazão Mássica da Corrente n [kg.s^{-1}]
F_R	Força Restritiva do Meio Poroso por Unidade de Volume [Pa.m^{-1}]
Fr	Número de Froude [-]
J_i	Fluxo Molar Difusivo em Relação à Velocidade Média Mássica [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
J_i^*	Fluxo Molar Difusivo da Espécie i em Relação à Velocidade Média Molar [$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$]
J_i^*	Fluxo Molar Difusivo em Relação à Velocidade Média Molar [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
K_j	Constante de Equilíbrio da Reação j [-]
L	Comprimento do Leito [m]
M_M	Massa Molar da Mistura [kg.mol^{-1}]
N_i	Fluxo Molar da Espécie i [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
NE	Número de Experimentos [-]
NY	Número de Variáveis [-]
NP	Número de Parâmetros [-]
NR	Número de Reações [-]
OD	Ordem da Reação Direta [-]

OR	Ordem da Reação Reversa [-]
P	Pressão Total do Sistema [Pa]
P_L	Pressão na Saída do Reator Pa]
P_e	Pressão de Entrada [Pa]
P_f	Pressão da Corrente de Alimentação [Pa]
P_{ref}	Pressão de Referência [Pa]
P_s	Pressão de Saída[Pa]
Pe_H	Número de Péclet Térmico [-]
Pe_M	Número de Péclet Mássico [-]
\dot{Q}	Taxa de Transferência de Calor [J.s ⁻¹]
R	Constante Universal dos Gases [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
R_j	Taxa Molar da Reação [mol.m ⁻³ .s ⁻¹]
R_j	Taxa de Reação sem o Efeito da Desativação Catalítica [mol.m ⁻³ .s ⁻¹]
R_j^*	Taxa de Reação com o Efeito da Desativação Catalítica [mol.m ⁻³ .s ⁻¹]
S_M^*	Termo de Geração Corrigido do Balanço de Massa [mol.m ⁻³ .s ⁻¹]
S_T^*	Termo de Geração Corrigido do Balanço de Energia [J.m ⁻³ .s ⁻¹]
S_2	Seletividade a Eteno [-]
S_M	Termo de Geração Corrigido do Balanço de Massa [mol.m ⁻³ .s ⁻¹]
S_T	Termo de Geração Corrigido do Balanço de Energia [J.m ⁻³ .s ⁻¹]
T	Temperatura do Sistema [K]
T_0	Temperatura no Estado de Referência [K]
T_f	Temperatura da Corrente de Alimentação [K]
T_{ref}	Temperatura de Referência [K]

T_v	Temperatura da Camisa de Resfriamento [K]
U	Coeficiente Global de Troca Térmica [$\text{W}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$]
\hat{V}	Volume Específico da Mistura [$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$]
$a(t)$	Atividade Catalítica [-]
a_0	Atividade Catalítica Inicial [-]
f	Fator de Atrito de Fanning [-]
f_{pM}	Fator de Correção do Balanço de Massa [-]
f_{pT}	Fator de Correção do Balanço de Energia [-]
g	Aceleração da Gravidade [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$]
\hat{h}_M	Entalpia Específica da Mistura no Interior do Reator [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$]
\hat{h}_f	Entalpia Específica da Mistura na Alimentação [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$]
k_H	Condutividade Térmica [$\text{J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
$k_{H,ref}$	Condutividade Térmica de Referência [$\text{J}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
$k_{j,D}$	Velocidade Específica da Reação Direta na Reação j [-]
m_{cat}	Massa de Catalisador [kg]
n	Número de Pontos Internos [-]
n	Número de Reatores [-]
n_C	Número de Componentes [-]
n_P	Número de Produtos [-]
n_R	Número de Reagentes [-]
ne	Número de Elementos Finitos [-]
np	Número de Pontos Nodais [-]
q	Fluxo de Transferência de Calor [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$]
r_j	Taxa de Reação Adimensional [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$]
t	Tempo [s]

v	Velocidade Média Mássica [m.s ⁻¹]
\mathbf{v}	Vetor Velocidade [m.s ⁻¹]
v^*	Velocidade Média Molar [m.s ⁻¹]
v_f	Velocidade da Corrente de Alimentação [m.s ⁻¹]
v_{ref}	Velocidade de Referência [m.s ⁻¹]
v_z	Velocidade Axial do Fluido [m.s ⁻¹]
w_i	Fração Mássica da espécie i [-]
x	Comprimento Adimensional do Leito [-]
$y_{i,f}$	Concentração Adimensional da Espécie i na Alimentação [-]
y_i	Concentração Adimensional da Espécie i [-]
z_i	Fração Molar da Espécie i [-]
$k_{0,j,D}$	Fator Pré-exponencial da Reação Direta na Reação j [-]
$w_i^{(n)}$	Fração Mássica da Espécie i na corrente n [-]
$\hat{\Gamma}_M$	Calor Específico da Mistura Adimensional [-]
$\hat{\Gamma}_s$	Calor Específico do Sólido Adimensional [-]
$\Delta C_{p,j}$	Varição do Calor Específico da Reação j [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
ΔH_j	Varição de Entalpia da Reação j [J.mol ⁻¹]
ΔP	Perda de Carga [Pa]
$\Delta \nu_j$	Varição Molar da Reação j [-]
Δx	Comprimento Adimensional do Elemento Discreto [-]
Φ	Propriedade Genérica [-]
$\hat{\phi}_i$	Massa Específica do Sólido [-]
Π	Pressão Adimensional do Leito [-]
Π_f	Pressão Adimensional na Alimentação [-]
$\Psi_{H_2O}(z, t)$	Função de Atenuação da Desativação Catalítica [-]

Γ_{Φ}	Coefficiente de Transporte Difusivo [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]
Θ_2	Produção de Eteno [$\text{mol}.\text{s}^{-1}$]
β_j	Temperatura Adiabática Adimensional da Reação j [-]
γ_j	Energia de Ativação Adimensional da Reação j [-]
ϵ	Erro entre o Valor Predito e Observado [-]
ε	Porosidade do Leito [-]
$\varepsilon^{(k)}$	Porosidade do Leito Catalítico do Reator k [-]
$\zeta^{(k)}$	Parâmetro do Modelo de Atividade Catalítica do Reator k [-]
η	Rendimento a Eteno [-]
η_M	Entalpia de Mistura Específica Adimensional [-]
θ	Temperatura Adimensional do Leito [-]
θ_d	Função de Atenuação em Função do Teor de Água no Meio Reacional [-]
θ_f	Temperatura Adimensional na Alimentação [-]
$\kappa^{(k)}$	Parâmetro do Modelo de Atividade Catalítica do Reator k [-]
$\lambda^{(k)}$	Parâmetro do Modelo de Atividade Catalítica do Reator k [-]
μ_M	Viscosidade Dinâmica da Mistura [Pa.s]
$\nu_{i,j}$	Coefficiente Estequiométrico da Espécie i na Reação j [-]
ρ	Massa Específica [$\text{kg}.\text{m}^{-3}$]
ρ_f	Massa Específica da Mistura na Alimentação [$\text{kg}.\text{m}^{-3}$]
ρ_M	Massa Específica da Mistura [$\text{kg}.\text{m}^{-3}$]
ρ_{ref}	Massa Específica de Referência [$\text{kg}.\text{m}^{-3}$]
ρ_s	Massa Específica do Catalisador [$\text{kg}.\text{m}^{-3}$]
τ	Tempo Adimensional [-]
τ_h	Tempo de Residência Hidráulico [s]
τ_m	Tempo de Residência em Base Mássica [s]

ϕ	Massa Específica Adimensional do Fluido [-]
ϕ_f	Massa Específica Adimensional na Alimentação [-]
ϕ_s	Massa Específica do Sólido [-]
$\chi_{3,norm}$	Conversão de Etanol Normalizada [-]
χ_3	Conversão de Etanol [-]
$\chi_{3,max}$	Valor Máximo da Conversão de Etanol [-]
$\chi_{3,min}$	Valor Mínimo da Conversão de Etanol [-]
ψ	Esfericidade da Partícula [-]
ω	Velocidade Adimensional do Fluido [-]
ω_f	Velocidade Adimensional na Alimentação [-]

Lista de Abreviaturas

CAMF	Comulative Amount of Methanol Fed, p. 22
COPENE	Companhia Petroquímica do Nordeste, p. 8
GL	Graus de Liberdade, p. 38
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, p. 11
MDF2	Método das Diferenças Finitas de Segunda Ordem, p. 82
MDF4	Método das Diferenças Finitas de Quarta Ordem, p. 82
MTG	Methanol to Gasoline, p. 7, 21
MTO	Methanol to Olefins, p. 7, 21
OCFEM	Método de Colocação Ortogonal em Elementos Finitos, p. 38
PET	politereftalato de etileno, p. 6
PVC	policloreto de vinila, p. 6
TGA	Thermogravimetric analysis, p. 25
WHSV	Weight Hour Space Velocity, p. 22

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e Contextualização

Existe uma demanda crescente pelo eteno, em função de suas aplicações, principalmente para a produção de plásticos. A rota mundialmente predominante para a produção do eteno é o processo de pirólise a vapor, que utiliza como matéria-prima a nafta e frações do gás natural (etano, propano e butano). Este processo é caracterizado por um elevado consumo energético, rendimentos em torno de 55% e grande emissão de CO₂ (MATACHOWSKI *et al.*, 2012).

Com o objetivo de buscar rotas mais eficientes energeticamente, com maior seletividade a eteno e, principalmente, com menor emissão de gases poluentes, alternativas para a produção de insumos petroquímicos vem sendo estudadas. A desidrogenação oxidativa de etano é um método alternativo de produção de eteno, que opera a temperaturas inferiores, quando comparado ao processo de pirólise, mas leva à formação de muitos produtos secundários no processo. A oxidação seletiva do etanol é outra opção para a produção de eteno. Porém, o catalisador à base de vanádio, utilizado neste processo, é desativado muito rapidamente, elevando os custos de operação para regeneração/substituição do mesmo (MATACHOWSKI *et al.*, 2012).

O uso de biomassa residual é uma possibilidade para obtenção de plásticos, principalmente os derivados do eteno. Além disso, o uso de biomassa pode contribuir para a redução da emissão de gases do efeito estufa, além de ser uma forma de suprir a demanda crescente da produção de plásticos (HARO *et al.*, 2013). Assim, a produção de eteno por desidratação catalítica de etanol parece ser uma importante via alternativa, uma vez que o etanol pode ser obtido a partir de fontes renováveis, como a biomassa, o que é uma realidade, principalmente no Brasil, que é líder na produção do etanol a partir da cana-de-açúcar e se apresenta em segundo lugar como maior produtor mundial (HIRA e DE OLIVEIRA, 2009). Existem outros aspectos favoráveis à utilização do etanol como matéria-prima no Brasil, dentre

eles as considerações relativas ao capital de investimento, a localização geográfica e disponibilidade de matéria-prima, que são fatores de seleção da rota de obtenção a ser utilizada. Para o caso da rota de obtenção do eteno via desidratação do etanol, verifica-se, ainda, que essa se torna mais favorável em países de economia baseada em agricultura (BANERJEE *et al.*, 1998).

De fato, a BRASKEM S.A. inaugurou, em 2010, uma unidade produtora de eteno através da rota de desidratação de etanol, com capacidade de 200 mil toneladas por ano, em que o eteno produzido é enviado para uma unidade de polimerização, dando origem ao biopolímero, o polietileno verde. Esse produto recebe essa designação pois verificou-se que todos os átomos de carbono do polietileno produzido provém do CO₂ atmosférico, que foi fixado durante o crescimento da cana-de-açúcar nos canaviais. Do ponto de vista da emissão de gases, enquanto a produção de 1 kg do polietileno convencional emite 1,9 kg de CO₂, a produção de 1 kg do polietileno verde captura 2,4 kg de CO₂ (DO CARMO *et al.*, 2012).

O processo de desidratação do etanol é realizado na presença de catalisadores ácidos, tipicamente zeólitas, aluminas, aluminossilicatos, óxidos metálicos, fosfatos e ácido fosfórico. A faixa de temperatura da reação é de 150°C a 500°C, sendo o eteno obtido seletivamente em temperaturas superiores a 300°C. Nessas condições, o eteno é obtido com seletividade na faixa de 95 a 99%, com conversão do etanol de 98 a 99%. Em temperaturas inferiores, o éter etílico é o produto obtido preferencialmente (MORSCHBACKER, 2009). Além desses produtos, o processo também leva à formação de olefinas leves (propeno e buteno), parafinas leves e aromáticos, a depender das condições operacionais e do catalisador utilizado.

Outra característica inerente ao processo é a desativação do catalisador, que ocorre em função da deposição de coque, levando à necessidade de ciclos de regeneração do catalisador, sendo o tempo de campanha dependente das condições operacionais do processo. De acordo com MORSCHBACKER (2009), em reatores industriais, os tempos de campanha podem ser de 6 a 12 meses de operação.

É possível perceber que as condições operacionais do processo de desidratação do etanol são de extrema importância quando se deseja otimizar a produção de eteno, aliado à possibilidade de atenuar o fenômeno da desativação do catalisador. Muitos trabalhos na literatura abordam o projeto e teste de novos catalisadores, assim como a análise da atividade do catalisador. Porém, poucos artigos abordam o processo de desidratação do etanol do ponto de vista de modelagem, simulação, otimização e controle do processo, podendo se destacar os trabalhos de KAGYRMANOVA *et al.* (2011) e MAIA (2015). O fenômeno da desativação é pouco estudado no âmbito da modelagem de processos e, para o caso de um reator industrial, o planejamento do tempo de campanha do catalisador está diretamente ligado à cinética de desativação. Nesse assunto, deve-se ressaltar o trabalho de GAYUBO *et al.* (2001), que

exploraram modelos de desativação para um reator em escala laboratorial.

Neste ponto, é importante destacar o uso de simuladores de processos, que são ferramentas essenciais no auxílio às tomadas de decisões e planejamento de produção das indústrias, oferecendo recursos importantes para o projeto, otimização e controle de processos.

1.2 Objetivos

A presente dissertação tem como principal objetivo a construção de modelos matemáticos no simulador EMSO (SOARES e SECCHI, 2003) para a simulação, controle e otimização da produção de eteno a partir da desidratação do etanol, levando em conta o fenômeno de desativação catalítica, que é inerente ao processo de desidratação do etanol em escala industrial. O modelo foi usado para interpretar dados reais obtidos por meio da planta comercial de desidratação do bioetanol, operada por uma empresa nacional. Para que os objetivos gerais sejam atingidos, foram delineados os seguintes objetivos específicos deste trabalho:

- Modelar matematicamente reatores catalíticos em leito fixo para a desidratação de etanol em escala comercial;
- Avaliar o efeito das reações paralelas na seletividade a eteno;
- Avaliar o efeito da desativação do catalisador, principalmente pela formação de coque, nos perfis de concentração e temperatura do reator;
- Avaliar a influência da desativação catalítica no desempenho do reator (produção de eteno, seletividade e rendimento a eteno e a conversão de etanol).

1.3 Estrutura da Dissertação

O presente trabalho foi dividido em cinco capítulos, cuja descrição é feita a seguir:

O Capítulo 1 apresenta uma breve contextualização do tema, mostrando as perspectivas e as tendências das rotas de produção de eteno, principalmente pela rota via desidratação do bioetanol, mostrando as motivações para o estudo desse processo em questão. Além disso, são também apresentados os objetivos do presente trabalho.

O Capítulo 2 apresenta o cenário brasileiro de produção de etanol, que é a matéria-prima do processo em estudo. Em seguida, é mostrada uma visão geral da indústria petroquímica, apresentando o panorama atual de produção de eteno e as possibilidades futuras. Posteriormente, é feito um breve histórico do processo de

desidratação do etanol, seguida da descrição do processo em escala industrial e dos mecanismos cinéticos envolvidos, contemplando inúmeros trabalhos sobre catálise. Subsequentemente, são apresentados os fundamentos sobre a desativação catalítica, mostrando os trabalhos contidos na literatura sobre a desativação catalítica em processos de desidratação de álcoois em geral. Por fim, são apresentados os fundamentos de modelagem de reatores de leito fixo, mostrando os trabalhos realizados no tema em questão e os métodos numéricos utilizados para a solução do problema.

No Capítulo 3, expõe-se a metodologia adotada, que tem início nos tópicos relativos à modelagem cinética, fluidodinâmica e da desativação catalítica para o reator de desidratação de etanol. Em seguida, é apresentada uma rotina de tratamento estatístico de dados, que foi empregada nos dados do processo industrial fornecidos por uma empresa nacional, a serem utilizados para as etapas de simulação e estimação de parâmetros. Por fim, apresenta-se a formulação do problema de estimação de parâmetros, assim como as estratégias de solução desse problema.

O Capítulo 4 contém os principais resultados atingidos, abordando temas como a comparação entre métodos numéricos e a comparação dos valores preditos pelo modelo proposto com os dados industriais, tanto em condições estacionárias quanto para condições dinâmicas, tratando especificamente da desativação catalítica. Também são feitas simulações a fim de ilustrar o comportamento das principais variáveis de estado presentes no modelo desenvolvido.

Por fim, o Capítulo 5 mostra quais foram as principais conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros a serem realizados sobre o tema de desidratação do bioetanol.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Matéria-Prima: Etanol

O etanol é produzido através da fermentação de açúcares, obtendo-se um produto diluído em água, que é eliminada através da destilação. O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, sendo também o segundo maior produtor mundial de etanol, caracterizando-se como o líder em termos tecnológicos e da utilização do etanol (HIRA e DE OLIVEIRA, 2009). A essa posição, atribui-se o fato do incentivo e subsídios realizados pelo governo brasileiro em função do programa Proálcool, que foi estabelecido em 1975 com o objetivo de aumentar a produção de etanol para o mercado interno e externo, além da substituição dos combustíveis derivados do petróleo, o qual o Brasil importava cerca de 80% (DA COSTA *et al.*, 2010; HIRA e DE OLIVEIRA, 2009). Apesar do direcionamento da produção de cana-de-açúcar para o etanol, esse insumo é utilizado no Brasil desde a década de 20 como aditivo de gasolina, sendo decretado pelo governo brasileiro a exigência da adição de 5% de etanol à gasolina, em 1931 (PORTAL BRASIL, 2011). Em 2003, o Brasil introduziu os veículos de motor flexível, com o objetivo de alavancar o setor sucroalcooleiro, que apresentava queda do consumo de etanol. No que concerne à produção do bioetanol e biocombustíveis em geral, muitos estudos consideram o bioetanol um combustível de grande potencial, devido à sua capacidade de mitigar a emissão de gases de efeito estufa. Em DA COSTA *et al.* (2010), os autores destacam os principais aspectos que justificam essa tendência.

- ∞ A produção da cana-de-açúcar apresenta grande capacidade de fixar o carbono proveniente do CO₂, apresentando balanço de carbono neutro.
- ∞ O processo é energeticamente eficiente.
- ∞ A produção em larga escala é competitiva economicamente.

- ∞ Menor quantidade de CO₂ é emitida durante a combustão do etanol quando comparado à gasolina.

2.2 Indústria Petroquímica e a Produção de Eteno

O Eteno é um importante insumo petroquímico, sendo o produto predominante em termos de volume e no que diz respeito à sua produção, sendo essa destinada, principalmente, para a produção de plásticos, em especial, polietilenos (XIN *et al.*, 2014).

Mundialmente, o processo dominante em plantas petroquímicas para a produção de olefinas é a pirólise a vapor, ou *steam cracking*, em que são produzidos, principalmente, eteno e propeno. Neste processo, a matéria-prima utilizada é constituída de nafta e/ou etano e propano, que reage, na presença de vapor, em fase gasosa e na ausência de catalisadores, nos denominados fornos de pirólise (PERRONE e SILVA, 2013). Esses equipamentos são assim chamados devido à necessidade de atingir altas temperaturas para a promoção das reações de craqueamento, uma vez que essas reações são muito endotérmicas. Dessa forma, utiliza-se a queima de combustível para aquecer as serpentinas tubulares presentes no interior do forno, onde acontecem as reações químicas.

Embora os principais produtos obtidos do processo de pirólise sejam eteno e propeno, também são obtidos subprodutos, como hidrogênio, metano, acetileno, butenos, benzenos, toluenos e xilenos, o que exige seções de separação dos produtos à jusante. Após as unidades de separação, os produtos finais obtidos são denominados produtos petroquímicos de 1^a geração. Em geral, a indústria petroquímica é organizada na forma de complexos petroquímicos, o que permite a integração entre as unidades produtoras de insumos básicos (produtos de 1^a geração) e as unidades que produzem produtos de 2^a geração. Dessa forma, os insumos básicos, como o eteno e propeno, são destinados à plantas de polimerização, para a obtenção de polietileno, PVC, PET, polipropileno e poliacrilonitrila, entre outros produtos que, posteriormente, são vendidos para as indústrias de transformação.

Em função das altas temperaturas empregadas nos fornos de pirólise, tipicamente valores superiores a 850°C, o consumo energético é elevado. Além disso, esse processo apresenta de baixos rendimentos, da ordem de 55% apenas (MATACHOWSKI *et al.*, 2012). Rotas alternativas de obtenção de eteno tem sido estudadas e desenvolvidas, muito em função de sua demanda crescente, da dependência do preço do petróleo e dos impactos ambientais associados à indústria petroquímica (HARO *et al.*, 2013).

De fato, de acordo com THINNES (2012), a demanda de polímeros baseados em

olefinas deve crescer 33% até o ano de 2020. Além disso, verifica-se que o preço dos plásticos oscila com o preço do óleo cru, uma vez que 50% do preço do eteno corresponde ao preço da matéria-prima (HARO *et al.*, 2013).

Quando trata-se dos aspectos ambientais da indústria petroquímica, verifica-se que o consumo desse setor corresponde a 30% de toda a energia consumida na indústria, além de gerar 18% de toda a emissão de CO₂ (SAMPAIO, 2010). Além disso, no caso específico da produção de olefinas, o consumo energético corresponde à 50% da energia consumida pela indústria petroquímica (BROWN *et al.*, 2012).

Uma estratégia que vem ganhando força para suprir a demanda de eteno, capaz de desvincular o preço do eteno das oscilações do preço do óleo cru e mitigar impactos ambientais, principalmente no que tange à emissão de CO₂, é a utilização de fontes renováveis, entre elas, a utilização de biomassa. Existem rotas comerciais consolidadas para a produção de eteno, como a desidratação do etanol ou metanol. Para o Brasil, que é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, a rota de desidratação do etanol pode ser promissora. A BRASKEM S.A., inclusive, já possui uma unidade em operação, localizada no pólo petroquímico de Triunfo (RS), com capacidade de produção de 200 mil toneladas por ano de eteno a partir do etanol.

2.3 O Processo de Desidratação do Etanol

O processo de desidratação do etanol é uma rota alternativa para obtenção do eteno. Quando comparado ao processo convencional de *steam cracking*, o processo é realizado em temperaturas mais brandas e o rendimento em eteno é superior (ZHANG *et al.*, 2008). INGRAM e LANCASHIRE (1995) ressaltam o processo de desidratação do etanol como sendo uma rota de obtenção hidrocarbonetos, como gasolina, olefinas e aromáticos, similarmente ao processo de conversão do metanol para gasolina (MTG, do inglês, *Methanol to Gasoline*). De fato, a rota de obtenção do processo MTG passa por uma rota intermediária de obtenção de olefinas, que é denominado MTO (do inglês, *Methanol to Olefins*).

2.3.1 Breve Histórico

A reação de desidratação do etanol é conhecida desde o Século XVIII (JEWUR, 1984). Em 1797, químicos holandeses obtiveram eteno a partir do álcool, quando catalisado por alumina. Nesta ocasião, deu-se origem ao nome olefina, que teria sido o produto obtido da reação de desidratação do álcool (DE BOER *et al.*, 1967). A primeira unidade industrial foi construída na Alemanha, no ano de 1913, em que etileno era obtido para a sua utilização como fluido refrigerante. Durante a Segunda Guerra Mundial, países como a Alemanha, Grã-Bretanha e os Estados

Unidos produziam eteno a partir do etanol.

A viabilidade do processo tornou-se favorável após a crise mundial do petróleo, de forma que, em 1978, pequenas plantas estavam em operação em países como a Índia, Paquistão, Brasil e Peru (BANERJEE *et al.*, 1998). No Brasil, a empresa Salgema detinha uma planta em operação para obtenção de eteno a partir de etanol, no estado de Alagoas, que servia como insumo básico para a produção de PVC. Originalmente, a unidade tinha capacidade de produção de 60000 toneladas anuais, tendo sido ampliada, chegando a capacidade de 100000 toneladas por ano. A planta foi desativada em 1991, muito em função do fim do subsídio do álcool feito pelo governo e da construção de um etenoduto ligando Camaçari (BA) a Maceió (AL). O etenoduto foi construído pela antiga COPENE (Companhia Petroquímica do Nordeste), motivada pela queda do preço do petróleo, uma vez que a planta de eteno da COPENE utilizava o processo de *steam cracking*, baseado em nafta (ODEBRECHT, 2006).

2.3.2 Descrição do Processo

O processo de desidratação do etanol é tipicamente realizado em fase vapor, em reatores de leito fluidizado ou reatores de leito fixo, na presença de catalisadores de alumina ou aluminossilicatos. Os processos que utilizam reatores de leito fixo podem ser conduzidos de forma adiabática ou com troca térmica, enquanto os reatores de leito fluidizado operam, tipicamente, em condição adiabática (MORSCHBACKER, 2009).

A Figura 2.1 mostra o esquema de uma unidade produtora de eteno a partir do etanol, operando adiabaticamente e utilizando um reator de leito fixo.

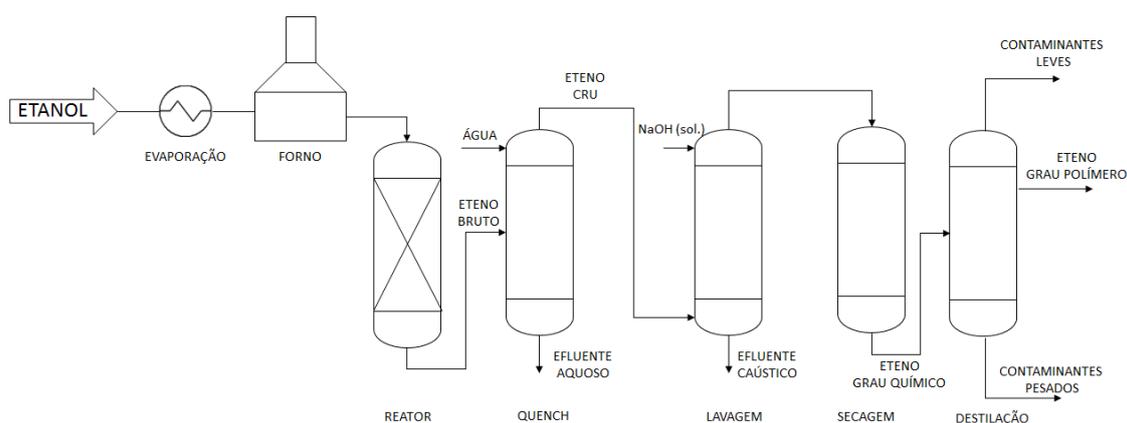


Figura 2.1: Esquema do processo de desidratação do etanol. Adaptado de MORSCHBACKER (2009).

A carga é vaporizada, aquecida em um forno e é enviada à seção de reação. O efluente do reator, constituído principalmente de eteno e água, é enviado à seção

de *Quench*, em que ocorre a condensação da água, que é removida no efluente aquoso, assim como alguns hidrocarbonetos polares condensáveis. O eteno bruto, que sai do topo desta torre, é enviado à seção de lavagem, para remoção de ácidos e outros componentes solúveis em água, seguindo então para o leito de secagem, para remoção da umidade residual, dando origem ao eteno grau químico. A remoção dos contaminantes remanescentes é feita pela seção de destilação, que dá origem ao eteno grau polímero, que é enviado, finalmente, para as unidades de polimerização, que produzem o polietileno verde.

2.3.3 Catalisadores e Mecanismos de Reação

A reação de desidratação do etanol é realizada na presença de catalisadores ácidos, muito comumente aluminas ou zeólitas, em temperaturas na faixa de 300 a 450°C. Nessa faixa de temperatura, o eteno é obtido na corrente de produtos com elevada pureza (PEASE e YUNG, 1924). Em temperaturas mais brandas, a desidratação do etanol permite, além da obtenção de eteno, a obtenção do éter etílico. Os catalisadores exercem grande influência na composição dos produtos, sendo um fator preponderante a concentração de sítios ácidos do catalisador utilizado. Quando o catalisador utilizado é muito ácido, a seletividade dos produtos é maior em aromáticos. Esses catalisadores são tipicamente obtidos quando utiliza-se catalisadores do tipo zeólitas HZSM-5. Já o uso de aluminas leva à formação de produtos com seletividade maior ao eteno (TALUKDAR *et al.*, 1997).

No artigo publicado por MORRIS (1932), em que mostrava as reações do etanol, já era apresentada a reação de desidratação, sendo possível obter-se eteno e éter etílico através da desidratação intramolecular e da desidratação intermolecular do etanol, respectivamente. As reações podem ser representadas de acordo com as Equações 2.1 e 2.2.



FEILCHENFELD (1953) mostrou ser possível a obtenção de éter etílico a partir do etanol, usando alumina como catalisador. As frações de eteno e éter etílico na corrente de produtos variam em função das condições de reação empregadas. Em temperaturas mais elevadas, a formação do eteno é favorecida, enquanto que, em temperaturas mais brandas, o éter etílico é o produto principal.

No trabalho de PEASE e YUNG (1924), os autores já mostravam a discussão

em relação aos aspectos do mecanismo das reações associadas à formação do eteno e do éter etílico. Em trabalhos anteriores, havia duas vertentes para explicar o mecanismo da reação de desidratação do eteno. A primeira hipótese era de que o mecanismo era sequencial, ou seja, o álcool etílico era convertido a éter etílico que, por sua vez, se decompunha em eteno. A outra vertente propunha que as duas reações ocorriam independentemente. Outros autores acreditam na hipótese de que o mecanismo seja de reações consecutivas, uma vez que o perfil de concentrações em função do tempo mostra que, para o éter etílico, há um aumento de concentração até um ponto de máximo e depois decresce em função do tempo, típico de um composto intermediário. Outra observação importante dos autores é relativa à atenuação das taxas de reação em função da quantidade de água adicionada à carga, o que também foi proposto por GAYUBO *et al.* (2001).

BREY e KRIEGER (1949) estudaram o efeito da temperatura de preparação de catalisadores, assim como a forma de aquecimento, na presença de vapor d'água ou vácuo. Os autores verificaram que os catalisadores que foram aquecidos a vácuo e em temperaturas superiores (800°C a 900°C) apresentaram-se mais ativos do que aqueles aquecidos a 600°C, na presença de vapor ou vácuo. Os autores verificaram que a composição de éter na corrente de produtos atinge um máximo, enquanto o eteno cresce continuamente com o a redução da velocidade espacial. Os autores propuseram um mecanismo que sugere a existência de um intermediário comum na cinética de desidratação do etanol, que leva à formação de eteno ou éter etílico, sendo esse o íon carbônio, formado pela liberação do radical hidroxí do etanol ou do radical etóxi do éter etílico.

FEILCHENFELD (1953) estudou a reação de desidratação do etanol com o objetivo de obter-se, como produto principal, o éter etílico. Os estudos foram realizados a 335°C e 20 atm, em que o uso de pressões elevadas justifica-se pela necessidade de suprimir a reação de formação do eteno. Os resultados dos perfis de concentrações dos produtos em função da velocidade espacial estão de acordo com os obtidos previamente por BREY e KRIEGER (1949). Quando aumentou-se a pressão para 40 atm, verificou-se que a formação de eteno foi insignificante nessas condições e a formação de éter etílico atingiu um patamar com a diminuição da velocidade espacial. A influência da quantidade de água na carga também foi estudada, mostrando a diminuição da formação a éter etílico com a adição de água à carga, o que se justificou pela hidratação da alumina.

STAUFFER e KRANICH (1962) estudaram a reação de desidratação tendo como matéria-prima etanol, propanol, butanol, pentanol e hexanol. Os autores verificaram que a adsorção do álcool não é a etapa limitante do mecanismo, mas sim a etapa da reação na superfície do sólido a etapa lenta do mecanismo. Além disso, verificaram que as energias de ativação aparentes das reações para os diferentes álcoois são as

mesmas, sugerindo que o mecanismo envolvido seja o mesmo. Inclusive, a energia de ligação química envolvida na etapa limitante seria a mesma para todos os álcoois, o que sugere que a quebra de ligação seria sempre entre os mesmos átomos. Isso vai de acordo com o mecanismo sugerido por BREY e KRIEGER (1949).

KNOZINGER e RAINER (1966) propuseram um mecanismo para a reação de álcoois primários, contido na Figura 2.2. Neste mecanismo proposto, as etapas são termicamente dependentes, sendo a reação reversa dependente da concentração de éter no meio reacional. A reação (1) é favorecida em temperaturas baixas, sendo que a reação (2) torna-se importante com o aumento da temperatura, levando à formação preferencial de olefinas.

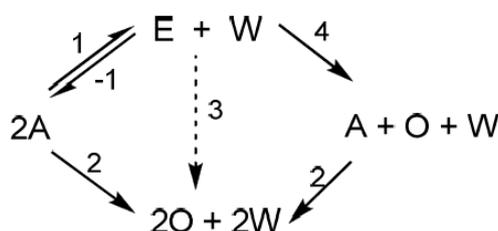


Figura 2.2: Mecanismo de reação proposto para álcoois primários, no qual A representa o etanol, E o éter etílico, O o eteno e W a água (KNOZINGER e RAINER, 1966).

DE BOER *et al.* (1967) verificaram a influência da pressão parcial do etanol na formação de éter etílico e eteno. Verificou-se que a formação do eteno atinge um patamar e permanece constante a partir de um dado valor de pressão parcial do etanol, como se a reação fosse de ordem zero. Já a formação do éter etílico cresce linearmente com o aumento da pressão parcial do etanol. Os autores concluíram que a cinética de formação do eteno obedece uma lei do tipo LHHW, enquanto a cinética de formação do éter obedece à lei de Rideal-Eley, em que apenas uma molécula de etanol estaria adsorvida no catalisador, reagindo com outra molécula de etanol na fase gasosa. Para o último caso, os dados experimentais obtidos sugeriram que, em pressões baixas, a cinética de formação do éter etílico tem características de um modelo de segunda ordem, enquanto que, para pressões moderadas e altas, a cinética apresenta comportamento de uma cinética de primeira ordem. Além disso, a pressão parcial de etanol em que se observou esse fato é a mesma pressão em que a formação do eteno passa a apresentar comportamento de ordem zero.

BRYANT e KRANICH (1967) estudaram a desidratação do etanol em catalisadores de alumina e em zeólitas, tendo utilizado zeólitas A, zeólitas faujasitas e zeólitas mordenitas. Além disso, variou-se o cátion presente na zeólita, em que é comumente utilizado sódio, por lítio, potássio, cálcio e bário. Os autores concluíram que tanto o raio quanto a valência do cátion substituído afetaram a atividade da

família de catalisadores zeólitas A e mordenitas. Os cátions divalentes aumentaram a atividade dos catalisadores, enquanto que o aumento do tamanho do cátion diminuiu a taxa de formação de eteno.

ARAI *et al.* (1967) estudaram a adsorção do etanol em alumina, mostrando, por espectroscopia de infravermelho, que o íon etóxido é formado na superfície do catalisador. Verificou-se o efeito da temperatura na composição dos produtos, mostrando que, em temperaturas inferiores, os produtos são eteno e éter etílico, enquanto que, em temperaturas mais altas, o produto principal é o eteno. Percebeu-se a existência de uma temperatura de transição entre as distribuições de produtos, correspondente à temperatura de 135°C, que também é ponto de transição da quantidade de etanol adsorvido no catalisador, que é maior para temperaturas superiores. Os autores propuseram um mecanismo para a reação, de acordo com a Figura 2.3. Nesse mecanismo, considera-se a adsorção dissociativa do etanol, que por sua vez pode reagir com o hidrogênio para formar etanol. Para a formação do éter etílico, é necessário que dois íons etóxidos adjacentes reajam. Para a formação do eteno, é necessário que o hidrogênio metílico do íon etóxido seja perdido para a superfície ácida do catalisador, além da quebra da ligação C-O do íon etóxido.

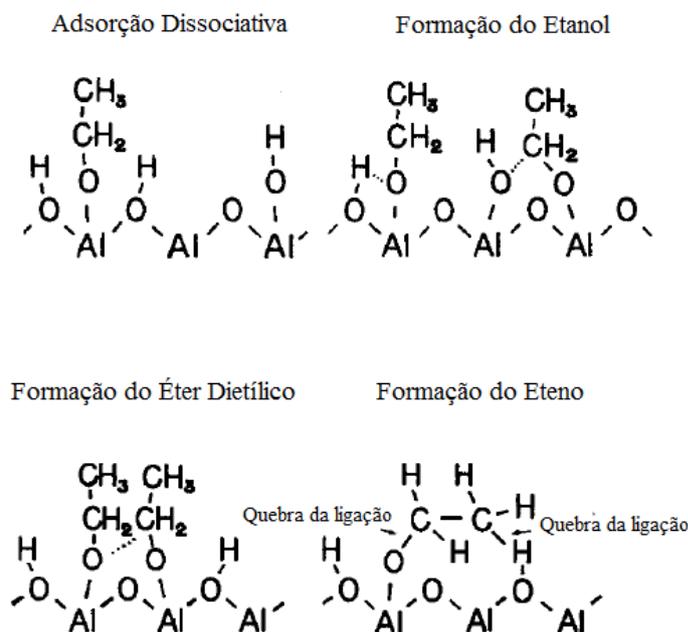


Figura 2.3: Mecanismo de reação proposto (adaptado de ARAI *et al.* (1967)).

ARAI *et al.* (1968) também estudaram a adsorção do éter etílico em alumina através de espectroscopia de infravermelho. Os autores concluíram que, em temperaturas inferiores a 100°C, a adsorção do éter etílico em alumina forma um composto de coordenação com a alumina e, em temperaturas superiores a 100°C, o íon etóxido é formado. Além disso, verificou-se que o éter etílico reage para a formação do eteno

apenas em temperaturas mais altas. Com isso, fortalece-se a ideia de que o íon etóxido é o intermediário comum da reação, tanto para o éter etílico quanto para o etanol quando catalisados por alumina.

OUDEJANS *et al.* (1982) estudaram a reação de desidratação do etanol em catalisadores do tipo zeólitas H-ZSM-5. No estudo, a corrente de alimentação era etanol com altas porcentagens molares de água. Os autores verificaram que, com a razão água/etanol igual a 0,57, a reação de formação do eteno deixa de ser relevante para temperaturas superiores a 700°C, sendo a formação de compostos aromáticos mais significativa. Deve-se destacar que esse resultado foi obtido em condições de baixas velocidades espaciais, verificando-se que a reação do etanol para formar eteno é predominante em velocidades espaciais superiores a 2 h⁻¹. Verificou-se que o catalisador não sofreu desativação durante a realização dos experimentos, atribuindo esse fato à existência de água no meio, que atenua a taxa de formação de coque.

TALUKDAR *et al.* (1997) estudaram a reação de desidratação do etanol em cinco catalisadores diferentes, constituídos de misturas entre zeólitas e aluminas, sendo a carga constituída de etanol com diferentes porcentagens de água, na faixa de temperatura de 400 a 500°C. Nessas condições, os autores verificaram a formação de compostos aromáticos, sendo que aumento da temperatura favoreceu a formação de olefinas (eteno e propeno), reduzindo a formação de aromáticos. Além disso, a formação de aromáticos tornou-se mais significativa quando catalisadores com maior porcentagem da zeólita HZSM-5 foram utilizados, o que se justificou pela maior quantidade de sítios ativos e, conseqüentemente, maior atividade do catalisador.

INGRAM e LANCASHIRE (1995) estudaram a obtenção de propeno e propano utilizando como catalisador a zeólita HZSM-5, mostrando que o processo é mais seletivo a propano e propeno em temperaturas superiores a 400°C. Verificou-se também a ocorrência da desativação do catalisador, que foi confirmada como sendo devido à deposição de coque.

2.3.4 Reações Possíveis

No trabalho de DE LIMA (2010), foi feito um levantamento das possíveis reações que poderiam ocorrer no processo de desidratação do etanol, com o objetivo de avaliar a termodinâmica do processo. A Tabela 2.1 apresenta as possíveis reações que ocorrem no processo.

Apesar do elevado número de reações envolvidas no processo de desidratação do etanol, os trabalhos contidos na literatura propõem modelos cinéticos mais simplificados, envolvendo um número reduzido de espécies.

Tabela 2.1: Possíveis reações no processo de desidratação do etanol.

Reação	Equação
Desidratação	$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O$
	$2C_2H_5OH \rightleftharpoons (C_2H_5)_2O + H_2O$
	$(C_2H_5)_2O \rightleftharpoons 2C_2H_4 + H_2O$
	$3C_2H_5OH \rightleftharpoons 2C_3H_6 + 2H_2O$
	$2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_4H_8 + 2H_2O$
Desidrogenação	$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4O + H_2$
Reforma do Etanol	$C_2H_5OH + H_2O \rightleftharpoons 2CO + 4H_2$
Decomposição do Acetaldeído	$C_2H_4O \rightleftharpoons CH_4 + CO$
Reforma do Metano	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$
Reação <i>Water Gas Shift</i>	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$
Hidrogenação	$C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$
	$CO + H_2 \rightleftharpoons H_2O + C$
	$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons 2H_2O + CO$
	$C_3H_6 + H_2 \rightleftharpoons C_3H_8$
	$C_4H_8 + H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10}$
Reação de Boudouard	$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$
Desidrogenação e Formação de Coque	$C_3H_6 \rightleftharpoons 2H_2 + 3C$
	$C_2H_4 \rightleftharpoons 2H_2 + 2C$
	$CH_4 \rightleftharpoons 2H_2 + C$
	$C_3H_8 \rightleftharpoons 4H_2 + 3C$
	$C_3H_6 \rightleftharpoons 3H_2 + 3C$
	$C_4H_8 \rightleftharpoons 4H_2 + 4C$
	$C_4H_{10} \rightleftharpoons 5H_2 + 4C$
$C_5H_{12} \rightleftharpoons 6H_2 + 5C$	
Decomposição	$3C_2H_5OH \rightleftharpoons 2C_3H_8 + \frac{3}{2}O_2$
	$2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2 + O_2$
	$5C_2H_5OH \rightleftharpoons 2C_5H_{12} + 3H_2 + \frac{5}{2}O_2$
Polimerização	$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_6 + H_2$
	$2C_2H_6 \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2$
Oxidação	$C_2H_5OH + 3O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + 3H_2O$
	$C_2H_4 + 3O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H_2O$
	$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + 3H_2O$
	$C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \rightleftharpoons 3CO_2 + 3H_2O$
	$C_3H_8 + 5O_2 \rightleftharpoons 3CO_2 + 4H_2O$
Quebra da água	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$
	$H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$

2.3.5 Modelos Cinéticos

AQUINO (1989) desenvolveu um modelo cinético para a reação de desidratação do etanol catalisado por alumina, seguindo a hipótese de que o íon etóxido é o intermediário comum para as reações de formação de eteno e éter etílico, proposta

inicialmente por ARAI *et al.* (1967). O modelo cinético proposto apresenta as taxas de formação de eteno e éter etílico, conforme as Equações 2.3 e 2.4. Após o processo de estimação de parâmetros, os resultados obtidos pelo modelo foram capazes de reproduzir os valores experimentais. A faixa de temperatura estudada no modelo foi de 252 a 272°C.

$$r_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{k_2 P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + K_1 P_{\text{H}_2\text{O}} + K_2 P_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (2.3)$$

$$r_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} = \frac{k_1 P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2 \left(1 - \frac{P_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2}\right)}{\left(P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + K_1 P_{\text{H}_2\text{O}} + K_2 P_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (2.4)$$

Em BREY e KRIEGER (1949), os autores propuseram um modelo cinético para formação do eteno catalisada por alumina, em que a etapa lenta é a reação na superfície, sendo a reação irreversível e seguindo o mecanismo do tipo LHHW. O mecanismo proposto é dado pela Equação 2.5, sendo a faixa de temperatura estudada de 350 a 400°C.

$$r_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{k_2 K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{K_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.5)$$

KAGYRMANOVA *et al.* (2011) estudaram a cinética do processo de desidratação de etanol catalisado por alumina, contemplando um número maior de espécies, sendo elas: etanol, água, eteno, éter etílico, etanal, buteno e hidrogênio. O modelo cinético proposto considera as reações representadas pelas Equações 2.6 a 2.10. As equações cinéticas são do tipo Lei de Potência com cinética irreversível, de acordo com as Equações 2.11 a 2.15, para cada uma das reações envolvidas, respectivamente.

MAIA (2015) utilizou como base o trabalho original de KAGYRMANOVA *et al.* (2011) e adicionou o efeito da reversibilidade das reações químicas, efeito que havia sido considerado previamente, considerando as mesmas reações e espécies envolvidas.





$$r_1 = k_1 C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (2.11)$$

$$r_2 = k_2 C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^2 \quad (2.12)$$

$$r_3 = k_3 C_{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} \quad (2.13)$$

$$r_4 = k_4 C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (2.14)$$

$$r_5 = k_5 C_{\text{C}_2\text{H}_4}^2 \quad (2.15)$$

2.4 Desativação Catalítica

BUTT (1997) ressalta que, para o entendimento do fenômeno de desativação catalítica, é necessário:

- ☞ Saber a química das reações e o catalisador envolvido;
- ☞ Saber sobre as interações das reações químicas com os efeitos de transferência de massa;
- ☞ Saber sobre engenharia das reações químicas e dinâmica de reatores.

A atividade catalítica é definida como sendo a razão entre a taxa de reação em um dado instante de tempo t e a taxa de reação com o catalisador totalmente ativo, o que pode ser representada de acordo com a Equação 2.16.

$$a(t) = \frac{r(t)}{r_0} \quad (2.16)$$

De acordo com a Equação 2.16, a atividade é uma variável que está no domínio entre zero e um. No tempo inicial, a atividade é unitária, podendo diminuir com o passar do tempo. A dinâmica da desativação depende da reação química e das condições de reação, não existindo um caso geral (BUTT, 1997).

A desativação catalítica ocorre devido às ações térmicas, mecânicas e/ou química. Em geral, as formas mais recorrentes são devido à formação de coque, envenenamento ou transformações do estado sólido do catalisador como, por exemplo, por sinterização. A deposição de coque bloqueia os poros e sítios ativos do catalisador, levando, assim, à perda de atividade. O envenenamento do catalisador ocorre em função de espécies contidas na carga que adsorvem fortemente à superfície do catalisador ou modificam os sítios ativos, o que também desativa o catalisador. A Tabela 2.2 contém um resumo dos principais tipos de desativação.

Tabela 2.2: Mecanismos de desativação (adaptado de BARTHOLOMEW (2001)).

Mecanismo	Tipo	Descrição
Envenenamento	Química	Quimiossorção irreversível e bloqueio dos sítios ativos
Deposição	Mecânica	Deposição de espécies na superfície catalítica e nos poros do catalisador
Degradação térmica	Térmica	Perda de área específica, área de suporte e reações entre a fase ativa e suporte
Formação de vapor	Química	Reações entre a fase fluida e o catalisador, produzindo compostos voláteis
Reações vapor-sólido ou sólido-sólido	Química	Reação do fluido, suporte ou promotor com a fase ativa
Atrito	Mecânica	Perda de área interna devido ao atrito

Em geral, a modelagem da desativação catalítica é feita através de equações empíricas simplificadas, válidas para uma dada faixa experimental e, portanto, não preditivas. De fato, nestes casos, o procedimento torna-se basicamente um ajuste de curvas, baseado na estimação de parâmetros, não existindo abordagem fenomenológica. Além disso, raramente modelos de desativação são incorporados ao projeto de reatores (FROMENT, 2001).

2.4.1 Desativação em Reatores de Leito Fixo

O problema de desativação catalítica em reatores de leito fixo está presente em uma gama de processos industriais conhecidos, mas poucos trabalhos na literatura são encontrados, principalmente quando se trata de resultados experimentais.

Em reatores em que a desativação catalítica é muito significativa, a modelagem da desativação catalítica torna-se tão importante quanto o próprio modelo cinético, sendo, assim, possível planejar a operação do reator e, na fase de projeto, influencia diretamente no seu dimensionamento. Além disso, o estudo do mecanismo de desativação permite o projeto de catalisadores estáveis e a otimização do processo para prevenir ou retardar o efeito da desativação inerente ao processo (BARTHOLOMEW, 2001).

Quando a desativação do catalisador ocorre devido à deposição de coque, algumas inferências podem ser feitas de acordo com as observações experimentais. Quando a formação de coque é dependente da concentração de um dos reagentes, a deposição de coque diminui conforme se avança no leito. De fato, na entrada do leito, a concentração de reagentes é máxima, levando a uma maior taxa de desativação. Analogamente, quando a desativação do catalisador é dependente da concentração dos produtos, a deposição de coque aumenta conforme se avança no leito catalítico. Assim, para o primeiro caso, com o tempo de operação, a tendência é que, dado uma posição axial fixa do reator, a concentração de reagentes que permeia no interior do reator aumente, levando a um aumento da taxa local de desativação. A Figura 2.4 ilustra a evolução temporal da concentração de reagentes no interior do reator.

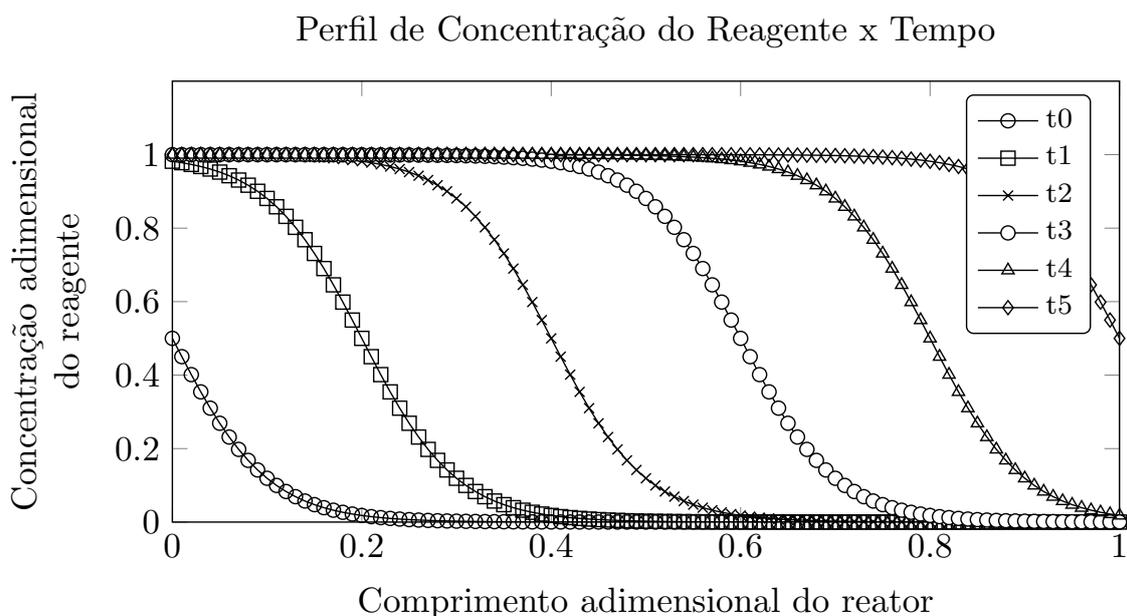


Figura 2.4: Evolução temporal do perfil de concentração de reagente no interior do reator.

Uma das formas de se verificar a desativação catalítica em reatores de leito fixo é através do acompanhamento da evolução temporal do perfil axial de temperatura. SØRENSEN (2014) usou o perfil de temperatura para estimar os parâmetros do modelo de desativação para o processo MTG (do inglês, *Methanol to Gasoline*). As mudanças no perfil de temperatura com o tempo podem indicar o tipo de desativação que predomina no reator. Mudanças na inclinação do perfil indicam que a desativação ocorre devido aos fenômenos de sinterização ou mudanças estruturais. Já o deslocamento paralelo do perfil de temperatura indica a ocorrência de um fenômeno de envenenamento ou deposição de coque. A Figura 2.5 mostra os dois tipos de fenômenos para um perfil genérico de temperatura. O perfil Tipo 1, ilustrado na Figura 2.5, representa o movimento paralelo do perfil de temperatura, enquanto o perfil Tipo 2 representa a mudança de inclinação do perfil.

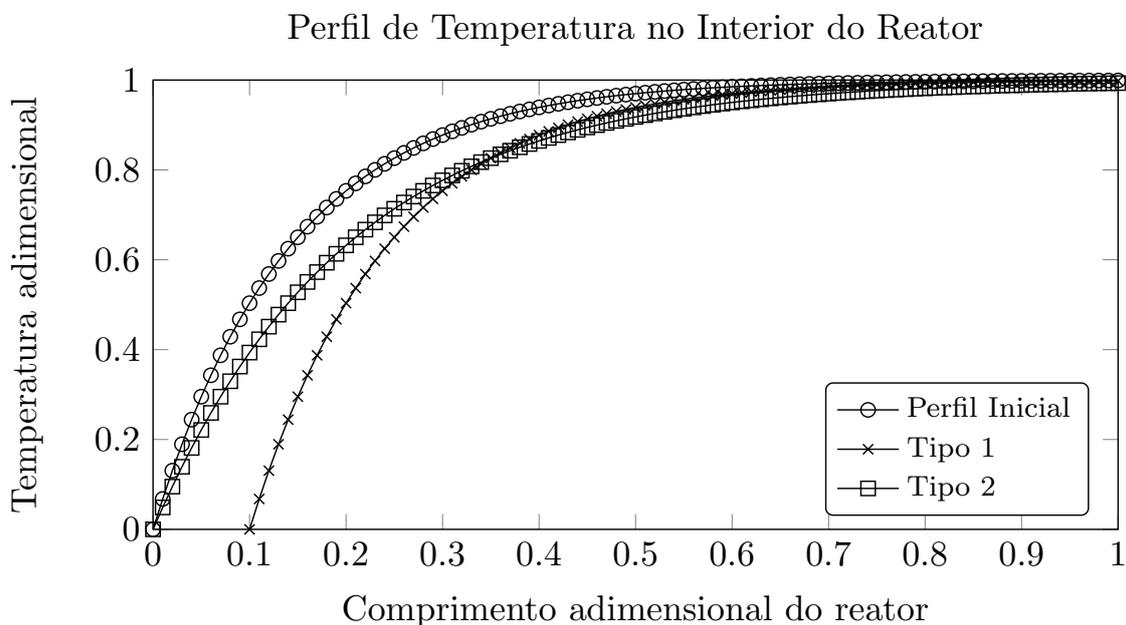


Figura 2.5: Movimento do perfil de temperatura no interior do reator.

2.4.2 Desativação no Processo de Desidratação do Etanol

Poucos trabalhos na literatura são encontrados sobre o estudo e a modelagem da desativação catalítica no processo de desidratação do etanol, principalmente em alumina. De acordo com GAYUBO *et al.* (2001), a cinética de desativação da reação do etanol é similar ao mecanismo da reação quando se utiliza metanol.

GAYUBO *et al.* (2001) estudaram a desativação do catalisador HZSM-5, considerando dois efeitos principais de desativação: a deposição de coque e a desaluminação do catalisador na presença de água em condições severas de reação, apesar de a água atenuar as taxas de oligomerização e craqueamento, além da formação de

coque pela inibição das fases de crescimento (GAYUBO *et al.*, 2011). Assim, existe uma tendência na obtenção de catalisadores que sejam hidrotermicamente estáveis, evitando perdas de atividade irreversíveis ocasionadas pela desaluminação, o que tem sido feito através de dopagem com níquel.

GAYUBO *et al.* (2001) estudaram seis modelos de desativação, apresentados de acordo com as Equações 2.17 a 2.22.

- ☞ Modelo 1: O modelo de desativação é independente da concentração de hidrocarbonetos, dependendo apenas do teor de água no meio reacional:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -k_d \theta_d a^n \quad (2.17)$$

- ☞ Modelo 2: O modelo de desativação é dependente da concentração de eteno e do teor de água no meio reacional, representando uma desativação paralela:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -k_d \theta_d X_E a^n \quad (2.18)$$

- ☞ Modelo 3: A desativação ocorre em série e é dependente da concentração de olefinas, gasolina e do teor de água no meio reacional:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -k_d (X_O + X_G) \theta_d a^n \quad (2.19)$$

- ☞ Modelo 4: A desativação ocorre em série-paralelo e é dependente da concentração de olefinas, gasolina e do teor de água no meio reacional, com contribuições distintas:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = - (k_{d1} X_O + k_{d2} X_G) \theta_d a^n \quad (2.20)$$

- ☞ Modelo 5: A desativação ocorre em série-paralelo e é dependente da concentração de eteno, olefinas, gasolina e do teor de água no meio reacional:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = - (k_{d1} X_E + k_{d2} (X_G + X_O)) \theta_d a^n \quad (2.21)$$

- ☞ Modelo 6: A desativação ocorre em série-paralelo e é dependente da concentração de eteno, olefinas, gasolina e do teor de água no meio reacional, com contribuições distintas:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = - (k_{d1} X_E + k_{d2} X_G + k_{d3} X_O) \theta_d a^n \quad (2.22)$$

No trabalho de GAYUBO *et al.* (2011), o modelo cinético utilizado prevê a formação de olefinas, parafinas e gasolina, que foram agrupados em grupos de componentes. No presente trabalho, deseja-se obter um modelo de desativação utilizando um modelo cinético que seja capaz de prever a formação de componentes individuais. Além disso, o modelo foi desenvolvido para um reator isotérmico, o que também difere do presente trabalho, que simula um processo adiabático.

2.4.3 Desativação no Processo de Desidratação de Outros Álcoois

STAUFFER e KRANICH (1962) estudaram a reação de desidratação tendo como matéria-prima os álcoois primários de até seis carbonos. Os autores verificaram que as energias de ativação aparentes das reações para os diferentes álcoois são as mesmas, sugerindo que o mecanismo envolvido também seja o mesmo, independente do álcool utilizado. Assim, espera-se que o fenômeno de desativação do catalisador também apresente semelhanças sob o ponto de vista mecanístico. Dessa forma, com o objetivo de buscar embasamento teórico para a modelagem do fenômeno de desativação, também foram estudados trabalhos na literatura sobre a desativação catalítica no processo de desidratação de outros álcoois.

GAYUBO *et al.* (1993) estudaram a desativação catalítica no processo de desidratação do 2-etil-hexanol em um catalisador de sílica-alumina devido à deposição de coque. O trabalho realizado tem caráter teórico-computacional-experimental, sendo a parte experimental realizada em um reator isotérmico. Os autores realizaram a modelagem do reator, considerando as equações de balanço de massa e energia e da desativação catalítica, resolvendo o conjunto de equações simultaneamente. O modelo proposto pelos autores tinha como precursor da formação de coque o álcool.

Na literatura, muitos trabalhos relativos à obtenção de olefinas e hidrocarbonetos a partir do metanol vêm sendo publicados, trazendo informações relevantes sobre a desativação dos catalisadores nesse processo. De fato, a crescente demanda na produção de olefinas levou ao interesse pelo processo MTO (do inglês, *Methanol to Olefins*), que é uma etapa do processo de obtenção de gasolina, pela rota MTG. No processo de conversão do metanol para olefinas, a desativação catalítica ocorre principalmente devido à deposição de coque.

SCHULZ *et al.* (1987) estudaram as reações de formação de coque em zeólitas no processo MTG. Os catalisadores utilizados foram HZSM-5, H-mordenita, zeólita do tipo Y com terras raras (RE-Y) e sílica-alumina amorfa. Como forma de observar a atividade catalítica, os autores propuseram a relação molar entre propano e propeno, que diminui com a perda de atividade catalítica. Os autores verificaram que o aumento de temperatura favorece a formação de coque para os catalisadores HZSM-5

e H-mordenita. Para temperaturas superiores a 475°C, o metanol desempenha papel fundamental na formação do coque, reagindo com o coque formado previamente, vindo a se depositar na superfície externa do catalisador. De acordo com os autores, o coque formado previamente teria origem nas olefinas, a partir do carbocátion intermediário adsorvido ao catalisador.

MARCHI e FROMENT (1991) estudaram a conversão catalítica do metanol a olefinas em catalisadores SAPO-11 e SAPO-34. Os autores verificaram que a água possui um efeito atenuante na taxa de formação de coque, pois compete com os compostos oxigenados e hidrocarbonetos pelos sítios ativos. O aumento da temperatura e a redução da relação sílica/alumina também contribuem para redução da taxa de formação de coque. Os autores associaram a desativação do catalisador devido à formação de coque, que é proveniente da adsorção de oligômeros e alcenos aos sítios ativos localizados nos poros do catalisador. As reações levam à formação de compostos aromáticos, que bloqueiam os poros.

CHEN *et al.* (1997) estudaram a desativação da zeólita SAPO-34 no processo de conversão do metanol para olefinas (MTO). Para efeitos de comparação, foram usados, como reagentes, dimetil éter, butanol e o propeno. Os autores verificaram que as taxas de formação do coque para os álcoois e para o dimetil éter é muito superior quando comparada à taxa de formação de coque quando o propeno é usado como reagente, mostrando a baixa reatividade das olefinas, e que o coque seria oriundo principalmente dos compostos oxigenados no meio.

CHEN *et al.* (2000) estudaram a desativação catalítica no processo MTO em um catalisador SAPO-34 em função das variáveis tempo espacial, pressão parcial de metanol e temperatura, em um reator de leito fixo, com o objetivo de se obter rotas mecanísticas do fenômeno de desativação. Os autores verificaram que quanto maior a temperatura, maior também era a deposição de coque. Outra evidência experimental era de que a deposição de coque era maior conforme a quantidade acumulada de metanol alimentada por massa de catalisador, variável definida conforme a Equação 2.23, o que sugere que o metanol é o precursor da desativação.

$$CAMF = t W H S V (g/g_{cat}) \quad (2.23)$$

Por outro lado, os autores também verificaram que a deposição de coque também é proporcional à quantidade de hidrocarbonetos formados por massa de catalisador, independente da velocidade espacial e da pressão parcial de metanol, o que sugere que as olefinas seriam as espécies precursoras da desativação. De acordo com os autores, a rota de desativação acontece devido à formação de íons oxíônios na superfície do catalisador oriundos dos compostos oxigenados. Esses íons podem desorver para formar olefinas ou reagir para formar o coque. Dessa forma, os oxigenados seriam

os precursores da formação de coque. O mecanismo proposto pelos autores para formação de coque é apresentado na Figura 2.6.



Figura 2.6: Mecanismo de desativação proposto por CHEN *et al.* (2000).

HAW e MARCUS (2005) propuseram possíveis rotas de desativação catalítica no processo MTO em zeólitas SAPO-34. Na Figura 2.7, os autores mostram as reações consecutivas que ocorrem no processo de conversão do metanol a olefinas, inclusive as reações paralelas que levam à formação de aromáticos. É possível perceber que as olefinas desempenham papel importante na formação de aromáticos, com reações de ciclização e reações de transferência de hidrogênio, que levam à formação de propeno. Posteriormente, os compostos aromáticos reagem com o metanol, dando origem a anéis aromáticos substituídos por radicais metila.

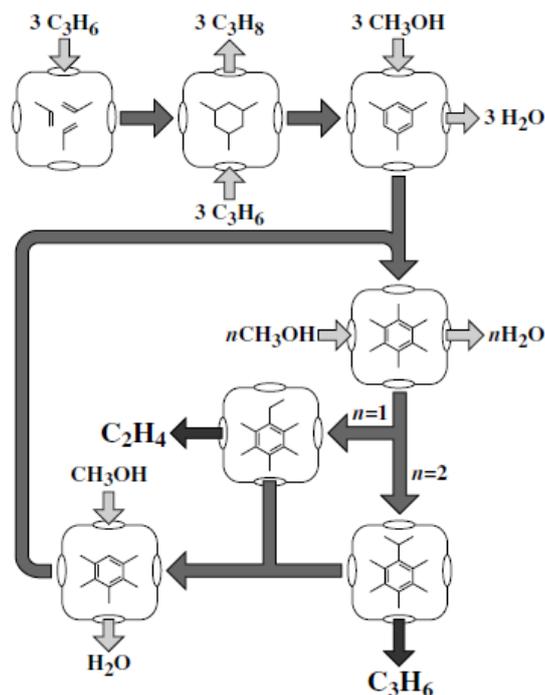


Figura 2.7: Mecanismo de desativação proposto por HAW e MARCUS (2005).

É importante perceber a relevância dos compostos orgânicos formados no interior do catalisador. O composto hexametilbenzeno, quando reage com o metanol, leva à formação de eteno ou propeno, dando origem a anéis substituídos pelos radicais etil e isopropil, respectivamente, sendo fatores preponderantes da seletividade das olefinas na reação.

Além disso, HAW e MARCUS (2005) sugerem uma evolução temporal dos compostos aromáticos que ficam retidos no catalisador. Os anéis substituídos por radicais metila podem sofrer reações com olefinas superiores, como os butenos, dando origem a compostos aromáticos policíclicos, como o metilnaftaleno, o fenantreno e o pireno, através de reações de transferência de hidrogênio.

A evolução temporal das espécies aromáticas tem grande impacto na atividade catalítica do catalisador. No início da vida útil do catalisador, poucos sítios apresentam compostos aromáticos em seu interior e, quando apresentam, são benzenos substituídos por radicais metila. Com o passar do tempo, na metade da vida útil do catalisador, há uma maior fração de sítios que contém metilbenzenos e possíveis metilnaftalenos. No final da vida útil, a maior parte dos sítios apresentam compostos aromáticos policíclicos, apresentando limitação difusional e perda de atividade catalítica. Esses efeitos são evidentes em reatores de leito fixo, que apresentam a deposição de coque evoluindo ao longo do eixo axial. A desativação é mais intensa no início do leito, em função da formação de compostos policíclicos, o que leva ao movimento da fronteira de reação.

SCHULZ (2010) estudaram a desativação catalítica em catalisadores H-ZSM-5 no processo de MTO, evidenciando diferenças no mecanismo de desativação em função da faixa de temperatura. Em temperaturas na faixa de 270 a 300°C, os compostos retidos no catalisador são etilbenzeno e isopropilbenzeno, que são oriundos das reações de alquilação dos anéis com eteno e propeno. Em temperaturas superiores a 475°C, o metanol passa a desempenhar papel fundamental, substituindo o anel aromático por radicais metila.

Foram feitos testes catalíticos nas temperaturas de 300 e 475°C. Após os testes, o reator foi aberto e analisou-se a aparência do leito catalítico. Para o teste a 300°C, o leito apresentava coloração amarela e, após contato com o ar, apresentou coloração rosa, o que caracteriza compostos altamente insaturados. Já para o teste a 475°C, o leito apresentou uma faixa preta no início do leito, uma faixa cinza intermediária e uma faixa levemente azul, em sequência. Com isso, pode-se caracterizar zonas com diferentes formações de coque no interior do leito. No início do leito, a faixa de coloração preta representa uma formação mais pesada, que cobre o catalisador. Já a região de coloração azul representa o coque proveniente das olefinas, uma vez que o metanol é praticamente todo convertido na zona de reação, não estando disponível para reagir com o coque proveniente das olefinas. A região de coloração cinza, portanto, é a zona de conversão do metanol propriamente dita.

BLEKEN *et al.* (2013) realizaram a comparação de dois catalisadores H-ZSM-5, sendo um comercial e o outro dessilicado, representado pela sigla D-ZSM-5. Os catalisadores foram testados no processo MTO, em um reator de leito fixo. Os experimentos foram realizados a 350°C e 15 psi. Após os testes catalíticos, que

tiveram duração de 160 h, o leito catalítico foi dividido em frações relativas à seções ao longo do eixo axial, a fim de serem avaliadas as características do coque depositado e a tendência de deposição de coque ao longo do leito catalítico. Foi empregado o escoamento descendente da mistura reacional, sendo, portanto, as frações superiores do leito relativas à entrada do reator.

As análises de TGA mostraram que o catalisador comercial apresentou perda de massa de 10% na fração superior do leito, enquanto que a perda de massa nas frações inferiores do leito foi inferior a 1%. Já para o catalisador D-ZSM-5, a mesma perda de massa foi obtida para todas as frações do leito, sendo de aproximadamente 4,6%.

Após os testes com os catalisadores no experimento de 160 h, as frações foram submetidas a novos testes, a fim de verificar a atividade residual do catalisador. Para o catalisador comercial, todas as frações apresentaram conversões inferiores ao valor obtido para o catalisador novo, caracterizando, portanto, desativação em todo o leito. As frações do topo do leito apresentaram a menor conversão, mostrando-se o mais desativado. O mesmo teste para o catalisador D-ZSM-5 mostrou um perfil oposto ao obtido para o catalisador comercial, apresentando um perfil de conversão que diminui conforme se avança no leito catalítico. A Figura 2.8 ilustra o perfil de desativação encontrado para ambos os catalisadores.

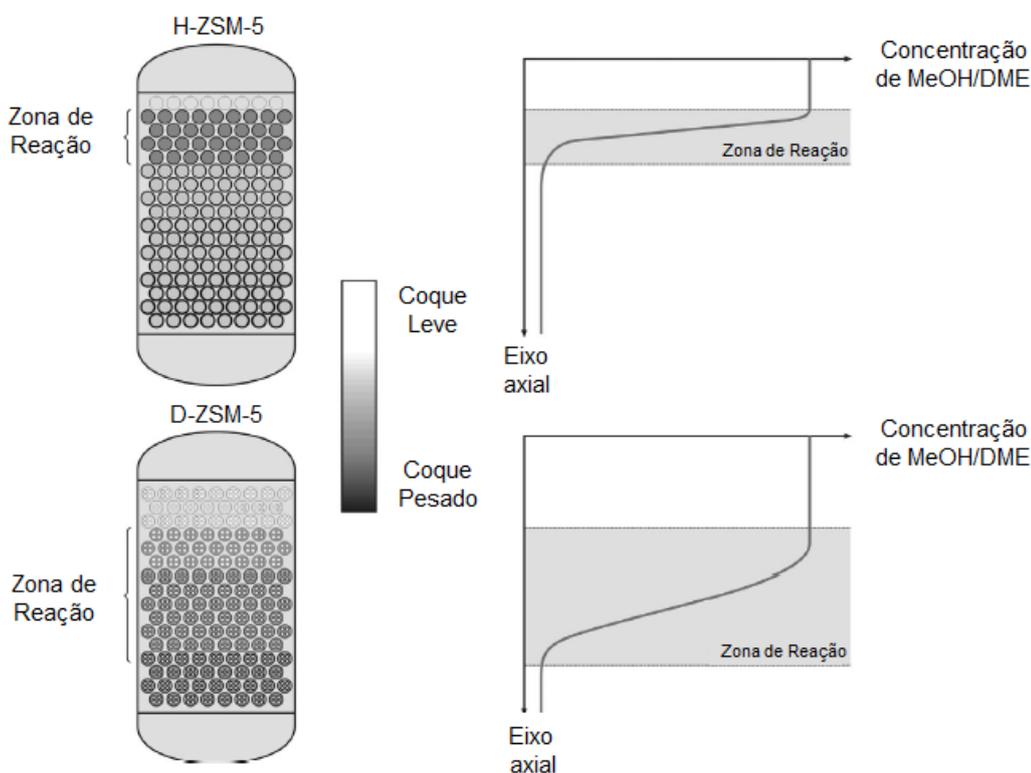


Figura 2.8: Perfil de deposição de coque no processo MTO (Adaptado de BLEKEN *et al.* (2013)).

No trabalho de MÜLLER *et al.* (2015), os autores estudaram a desativação do catalisador H-ZSM-5 no processo de MTO, estudando o comportamento da formação de coque em reatores PFR e CSTR. A massa de catalisador em cada um dos reatores foi ajustada de forma a se obter a mesma conversão inicial, igual a 65%. Os autores evidenciaram que a desativação no reator PFR foi mais intensa, uma vez que, em 30 *h* de operação, a conversão do metanol atingiu o valor de 10%, enquanto que, no reator CSTR, a conversão de metanol era de 54% em 90 *h* de operação. Outra evidência experimental relevante é de que a desativação no reator CSTR é rápida nas primeiras horas de operação, depois torna-se um processo lento, indicando mudança no mecanismo de desativação. Através da análise composicional do coque depositado, verificou-se que o coque depositado no reator PFR apresentava oxigênio em sua composição, similar ao que ocorre no reator CSTR apenas nas primeiras horas de operação, apresentando característica aromática após esse período.

2.5 Modelagem de Reatores de Leito Fixo

A modelagem de reatores envolve os fenômenos de transferência de calor, massa e momentum simultaneamente. De fato, a modelagem de reatores, sob o ponto de vista fenomenológico é feita considerando-se a modelagem fluidodinâmica, devido ao escoamento da mistura reacional, além da modelagem cinética, devido à ocorrência das reações químicas, sendo as taxas de reação caracterizados como termos fontes nos balanços de massa e de energia.

2.5.1 Equações de Conservação de Massa, Energia e Momentum

De forma geral, as equações de conservação podem ser representadas conforme a Equação 2.24.

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho \Phi)}{\partial t}}_{\text{Termo de Acúmulo}} + \underbrace{\nabla \cdot (\rho v \Phi)}_{\text{Transporte advectivo}} = \underbrace{-\nabla \cdot [\Gamma_{\Phi} \nabla \Phi]}_{\text{Transporte difusivo}} + \underbrace{S_{\Phi}}_{\text{Termo de Geração}} \quad (2.24)$$

É interessante perceber que, para o caso em que $\Phi = 1$, a equação da continuidade é obtida, que reflete o balanço global de massa, representado pela Equação 2.25.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = 0 \quad (2.25)$$

Quando a propriedade Φ é utilizada como sendo a fração mássica da espécie,

obtém-se o balanço material por componente, representado pela Equação 2.26.

$$\frac{\partial(\rho w_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v w_i) = -\nabla \cdot [\Gamma_\Phi \nabla w_i] + S_i \quad (2.26)$$

Em geral, trabalha-se com a equação de conservação de massa por componente em termos da concentração molar, que é escrita de acordo com a Equação A.15.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot N_i = R_i \quad (2.27)$$

Quando o fluxo molar total da espécie i é escrito como sendo a contribuição advectiva e difusiva, tem-se:

$$N_i = C_i v^* + J_i^* \quad (2.28)$$

Dando origem à equação da continuidade em termos da velocidade média molar e do fluxo difusivo molar em relação à velocidade média molar.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (C_i v^*) = -\nabla \cdot (J_i^*) + R_i \quad (2.29)$$

A Equação 2.29 não é conveniente para a utilização em conjunto com as equações de conservação de energia e momentum, pois a velocidade que aparece nessas equações é a velocidade média mássica (v), enquanto que, na Equação 2.29, a velocidade é a velocidade média molar (v^*).

É possível mostrar, conforme feito no Apêndice A.2, que a equação da continuidade em termos da concentração molar pode ser escrita em relação à velocidade média mássica, conforme apresentado na Equação A.32.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (C_i v) = \nabla \cdot \left[\rho D_{i,m} \nabla \left(\frac{C_i}{\rho} \right) \right] + R_i \quad (2.30)$$

Quando a propriedade Φ é utilizada como sendo a velocidade da mistura reacional, obtém-se o balanço de momentum, representado pela Equação 2.31.

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v v) = -\nabla P - \nabla \cdot \tau + F \quad (2.31)$$

Em que τ representa o tensor das tensões e F as forças externas atuando no fluido. Por exemplo, quando considera-se a força da gravidade atuando no fluido, tem-se:

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v v) = -\nabla P - \nabla \cdot \tau + \rho g \quad (2.32)$$

Em reatores de Leito Fixo, também é adicionada uma força restritiva de escoamento.

mento, F_R , em que esta força surge devido às forças de atrito entre o fluido e o meio poroso, sendo escrita como sendo:

$$F = -\frac{\mu\varepsilon}{K} (v - v_s) - \rho \frac{\varepsilon^2 F_\varepsilon}{\sqrt{K}} (v - v_s) |v - v_s| \quad (2.33)$$

Em que K é a permeabilidade do meio, v_s é a velocidade do sólido e F_ε é a função geométrica do meio poroso.

O termo τ , relativo às tensões de cisalhamento, pode ser escrito através do uso de equações constitutivas, como o caso para fluidos newtonianos, sendo as tensões escritas conforme abaixo:

$$\tau = \mu [\nabla \cdot (v) + \nabla \cdot (v)^T] \quad (2.34)$$

Por fim, quando a propriedade Φ é utilizada como sendo a energia total específica, ou seja, com a contribuição da energia térmica e da energia mecânica, obtém-se o balanço de energia total, representado pela Equação 2.35.

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v e) = -\nabla \cdot q - \nabla P \cdot v - \nabla \cdot \tau \cdot v \quad (2.35)$$

A partir da Equação 2.35, pode-se subtrair o balanço de energia mecânica e, após algumas manipulações algébricas e o uso de relações termodinâmicas, pode-se obter a equação do balanço de energia interna em termos de temperatura.

$$\rho \hat{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho \hat{C}_p v \cdot \nabla T = -\nabla \cdot q - (\tau : \nabla v) + \rho T \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T} \right)_P \frac{DP}{Dt} \quad (2.36)$$

Quando ocorrem reações químicas no meio, deve-se considerar o calor de reação, que é um termo fonte da equação do balanço de energia.

$$\rho \hat{C}_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho \hat{C}_p v \cdot \nabla T = -\nabla \cdot q - (\tau : \nabla v) + \rho T \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T} \right)_P \frac{DP}{Dt} + \sum_{j=1}^{NR} -\Delta H_j R_j \quad (2.37)$$

2.5.2 Modelagem de Reatores de Leito Fixo no Processo de Desidratação do Etanol

KAGYRMANOVA *et al.* (2011) apresentaram um modelo matemático de um reator de leito fixo para o processo de desidratação do etanol, que foi validado com os dados extraídos de uma unidade em escala piloto. No que concerne o modelo fluidodinâmico do reator, os autores consideraram um modelo bidimensional e heterogêneo, admitindo variações axial e radial nos balanços de massa e energia. No modelo cinético, foram consideradas cinco reações irreversíveis, em que sete espécies

estavam presentes, sendo o modelo cinético proposto baseado na Lei de Ação das Massas, sob a forma de Lei de Potências. Além disso, foram adotadas as seguintes hipóteses simplificadoras: velocidade axial, massa específica da mistura reacional e pressão total constantes. Além disso, parâmetros termodinâmicos e fluidodinâmicos também foram considerados constantes.

MAIA (2015), em sua dissertação de mestrado, apresentou um modelo matemático para o processo de desidratação do etanol, validando o modelo com os dados contidos no trabalho previamente publicado por KAGYRMANOVA *et al.* (2011). Os resultados obtidos no trabalho de MAIA (2015) representaram melhor os dados experimentais do que o modelo inicialmente proposto por KAGYRMANOVA *et al.* (2011), o que deve-se a hipóteses simplificadoras mais condizentes com o problema físico. Dentre as principais modificações no modelo, pode-se destacar que o modelo do reator considerado foi unidimensional e pseudo-homogêneo, que as propriedades termodinâmicas e fluidodinâmicas são funções das variáveis temperatura e pressão e que o modelo cinético contemplou a reversibilidade das reações químicas. Vale ressaltar que as mesmas cinco reações e os mesmos sete componentes também foram considerados.

O modelo proposto por MAIA (2015) é apresentado de acordo com as Equações 2.38 a 2.39.

Balço de massa global:

$$\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \frac{\partial (\rho_M v_z)}{\partial z} = 0 \quad (2.38)$$

Balço de massa por componente:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial (v_z C_i)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_M \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] + \sum_{j=1}^{NR} \nu_{i,j} R_j \quad (2.39)$$

Balço de energia:

$$\begin{aligned} & \left[\varepsilon \rho_M \hat{C}_{p,M} + (1 - \varepsilon) \rho_s \hat{C}_{p,s} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_M \hat{C}_{p,M} v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \\ & \frac{\partial}{\partial z} \left(k_H \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^{NR} -\Delta H_j R_j + \left(\frac{\partial P}{\partial t} + v_z \frac{\partial P}{\partial z} \right) + \frac{4 U}{D_t} (T_v - T) \end{aligned} \quad (2.40)$$

Balço de momentum:

$$\begin{aligned} \rho_M \frac{\partial v_z}{\partial t} + \rho_M v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = & -\frac{\partial P}{\partial z} - 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \left(\frac{\mu_M v_z}{D_p^2} \right) + \\ & - \frac{7}{4} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_M v_z^2}{D_p} + \rho_M g \end{aligned} \quad (2.41)$$

Condições de contorno para o balanço de massa por componente:

$$z = 0, \forall t :$$

$$v_f(t) C_{i,f}(t) = v_z(0, t) C_i(0, t) - D_M \left. \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (2.42)$$

$$z = L, \forall t :$$

$$- D_M \left. \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (2.43)$$

Condições de contorno para o balanço de energia:

$$z = 0, \forall t :$$

$$\rho_f(t) v_f(t) \hat{C}_{p,f}(t) T_f(t) = \rho_M(0, t) v_z(0, t) \hat{C}_{p,M}(0, t) T(0, t) + \left. - k_H \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (2.44)$$

$$z = L, \forall t :$$

$$\left. - k_H \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (2.45)$$

Condição de contorno para o balanço de massa global:

$$z = 0, \forall t :$$

$$v_z(0, t) = v_f(t) \quad (2.46)$$

Condição de contorno para o balanço de momentum:

$$z = L, \forall t :$$

$$P(L, t) = P_L(t) \quad (2.47)$$

em que $C_{i,f}(t)$ é a concentração da espécie i , $v_f(t)$ é a velocidade de alimentação, $\rho_f(t)$ é a massa específica na alimentação, $\hat{C}_{p,f}$ é a capacidade calorífica específica da corrente de alimentação e $P_L(t)$ é a pressão na saída do leito catalítico.

Além das condições de contorno, também são necessárias as condições iniciais para as variáveis de estado concentração e temperatura.

Condição inicial para a concentração de cada espécie i :

$$C_i(z, 0) = C_{io}(z) \quad (2.48)$$

Condição inicial para a a temperatura inicial:

$$T(z, 0) = T_i(z) \quad (2.49)$$

2.6 Métodos Numéricos

2.6.1 Métodos Numéricos para Sistemas Distribuídos

Conforme apresentado na Seção 2.5, o modelo do reator é constituído de um sistema de equações diferenciais parciais, oriundas das equações de conservação de massa, energia e momentum. Problemas que envolvem equações e sistemas de equações diferenciais parciais são tipicamente conhecidos como sistemas distribuídos e existem métodos numéricos específicos para a solução destes problemas, podendo-se citar o Método das Diferenças Finitas, o Método da Aproximação Polinomial Global e o Método da Colocação Ortogonal em Elementos Finitos.

O Método das Diferenças Finitas consiste na discretização do operador diferencial no domínio finito, que é calculado através da utilização de valores da variável dependente em torno do ponto em que se deseja calcular as derivadas.

Uma das formas de obter as fórmulas de aproximação é através da expansão em série de Taylor da variável dependente $y(x)$ em torno de um ponto x . As Equações 2.50 e 2.51 apresentam as expansões para a função $y(x)$.

$$y(x + \Delta x) = y(x) + \frac{dy(x)}{dx} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{d^2y(x)}{dx^2} (\Delta x)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3y(x)}{dx^3} (\Delta x)^3 + \dots \quad (2.50)$$

$$y(x - \Delta x) = y(x) - \frac{dy(x)}{dx} \Delta x + \frac{1}{2} \frac{d^2y(x)}{dx^2} (\Delta x)^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3y(x)}{dx^3} (\Delta x)^3 + \dots \quad (2.51)$$

Da Equação 2.50, observa-se que, desprezando os termos de ordem superiores ao termo de primeira ordem, é possível obter a aproximação de primeira ordem para a derivada primeira, de acordo com a Equação 2.52.

$$\frac{dy(x)}{dx} \approx \frac{y(x + \Delta x) - y(x)}{\Delta x} \quad (2.52)$$

Analogamente, da Equação 2.51, obtém-se a Equação 2.53.

$$\frac{dy(x)}{dx} \approx \frac{y(x) - y(x - \Delta x)}{\Delta x} \quad (2.53)$$

As aproximações obtidas são denominadas fórmulas de aproximação de avanço

e atraso, respectivamente, em função da primeira utilizar a função no ponto x e $x + \Delta x$ (avanço) e a segunda utilizar o ponto x e $x - \Delta x$ (atraso).

Outra aproximação para a derivada primeira pode ser obtida quando subtrai-se as Equações 2.50 e 2.51, resultando na Equação 2.54. Essa forma de aproximação da derivada primeira é de segunda ordem, ou seja, apresentando um erro da ordem de $(\Delta x)^2$.

$$\frac{dy(x)}{dx} \approx \frac{y(x + \Delta x) - y(x - \Delta x)}{2\Delta x} \quad (2.54)$$

Além disso, quando as Equações 2.50 e 2.51 são somadas, é possível obter-se a aproximação de segunda ordem para a derivada segunda. Desprezando os termos de ordem superiores ao termo de primeira ordem, obtém-se a Equação 2.55.

$$\frac{d^2y(x)}{dx^2} \approx \frac{y(x + \Delta x) - 2y(x) + y(x - \Delta x)}{(\Delta x)^2} \quad (2.55)$$

Assim, quando faz-se a discretização do domínio, contido no intervalo $0 < x < 1$ em n intervalos, supondo, por simplicidade, igualmente divididos, pode-se escrever, de acordo com a Equação 2.56, o comprimento de cada intervalo.

$$\Delta x = \frac{1}{n} \quad (2.56)$$

Assim, qualquer ponto do domínio pode ser calculado utilizando-se a Equação 2.57.

$$x_i = i \Delta x \quad (2.57)$$

Para simplificar a notação, a variável dependente calculada nos pontos x_i , $x + \Delta x$ e $x - \Delta x$ pode ser escrita como:

$$y(x_i) = y_i \quad (2.58)$$

$$y(x + \Delta x) = y(x_{i+1}) = y_{i+1} \quad (2.59)$$

$$y(x - \Delta x) = y(x_{i-1}) = y_{i-1} \quad (2.60)$$

É importante ressaltar que aproximações de ordem superiores poderiam ter sido obtidas, como fórmulas de quarta ordem, por exemplo, sendo as fórmulas apresen-

tadas anteriormente de maior utilização.

O Método da Aproximação Polinomial consiste em propor uma solução na forma polinomial para a variável dependente. De fato, os polinômios constituem uma família de funções base que podem ser utilizadas para a aproximação de funções. Entretanto, não necessariamente as funções precisam ser polinomiais, sendo a forma da solução aproximada, de forma genérica, podendo ser escrita de acordo com a Equação 2.61.

$$y(z, t) = \sum_{i=0}^m c_i \widehat{\phi}_i(z, t) \quad (2.61)$$

Quando trata-se de polinômios, existem várias formas de escrevê-los, sendo a forma comumente adotada através da utilização dos Interpoladores de Lagrange, definidos de acordo com a Equação 2.62.

$$\ell_j(z) = \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq j}}^{n+1} \left(\frac{z - z_k}{z_j - z_k} \right) \quad (2.62)$$

A solução é representada pela Equação 2.63, quando utiliza-se um polinômio de grau $n + 1$.

$$y(z, t) \approx y^{n+1}(z, t) = \sum_{j=0}^{n+1} \ell_j(z) y_j(t) \quad (2.63)$$

A grande vantagem da utilização da escrita do polinômio na forma da Equação 2.63 é que os coeficientes a determinar do problema são os próprios valores da variável independente, $y_j(t)$, que são as variáveis de interesse do problema.

Além disso, Interpoladores de Lagrange possuem propriedades peculiares e práticas no sentido da implementação numérica do procedimento. Pela própria definição dos Interpoladores de Lagrange, pode-se escrever:

$$\ell_j(z_i) = \delta_{i,j} = \begin{cases} 0 & i \neq j \\ 1 & i = j \end{cases} \quad (2.64)$$

Outra propriedade útil é definida de acordo com a Equação 2.65.

$$\sum_{i=0}^{n+1} \ell_j(z) = 1 \quad (2.65)$$

Visando a aplicação do Método de Aproximação para a resolução do sistema

de equações diferenciais, o domínio físico do problema, originalmente no intervalo genérico $z \in [a, b]$ deve ser reescalado para o domínio $x \in [0, 1]$. Logo:

$$x = \frac{z - a}{b - a} \quad (2.66)$$

Seja um problema genérico de valor de contorno representado pelas Equações 2.67, 2.68 e 2.69.

$$\frac{\partial y(x, t)}{\partial t} = F \left(t, x, y, \frac{\partial y(x, t)}{\partial x}, \frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} \right) \quad (2.67)$$

$$CC1 : G_0 \left(t, y, \frac{\partial y(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = 0 \quad (2.68)$$

$$CC2 : G_1 \left(t, y, \frac{\partial y(x, t)}{\partial x} \right) \Big|_{x=1} = 0 \quad (2.69)$$

Observando a estrutura geral do problema representado pelas Equações 2.67, 2.68 e 2.69, torna-se necessário obter as aproximações derivadas primeira e segunda em relação à variável espacial.

Usando a aproximação para a solução proposta na Equação 2.63, tem-se:

$$\frac{\partial y(x, t)}{\partial x} \Big|_{x_i} \approx \frac{\partial y^{n+1}(x, t)}{\partial x} \Big|_{x_i} = \frac{\partial \left(\sum_{j=0}^{n+1} \ell_j(x) y_j(t) \right)}{\partial x} \Big|_{x_i} = \sum_{j=0}^{n+1} \frac{\partial \ell_j(x)}{\partial x} \Big|_{x_i} y_j(t) \quad (2.70)$$

Analogamente:

$$\frac{\partial^2 y(x, t)}{\partial x^2} \Big|_{x_i} \approx \frac{\partial^2 y^{n+1}(x, t)}{\partial x^2} \Big|_{x_i} = \frac{\partial^2 \left(\sum_{j=0}^{n+1} \ell_j(x) y_j(t) \right)}{\partial x^2} \Big|_{x_i} = \sum_{j=0}^{n+1} \frac{\partial^2 \ell_j(x)}{\partial x^2} \Big|_{x_i} y_j(t) \quad (2.71)$$

Definindo:

$$A_{i,j} = \frac{\partial \ell_j(x)}{\partial x} \Big|_{x_i} \quad (2.72)$$

$$B_{i,j} = \frac{\partial^2 \ell_j(x)}{\partial x^2} \Big|_{x_i} \quad (2.73)$$

Logo:

$$\left. \frac{\partial y^{n+1}(x, t)}{\partial x} \right|_{x_i} = \sum_{j=0}^{n+1} A_{i,j} y_j(t) \quad (2.74)$$

$$\left. \frac{\partial^2 y^{n+1}(x, t)}{\partial x^2} \right|_{x_i} = \sum_{j=0}^{n+1} B_{i,j} y_j(t) \quad (2.75)$$

Substituindo as aproximações para a variável dependente e as suas derivadas no problema geral representado pelas Equações 2.67, 2.68 e 2.69, obtém-se o resíduo da equação diferencial. De fato, uma vez que a solução é uma aproximação, existe um resíduo associado à utilização da solução aproximada, representado pela Equação 2.76.

$$R^{n+1}(x, t) = \frac{\partial y^{n+1}(x, t)}{\partial t} - F\left(t, x, y^{n+1}, \frac{\partial y^{n+1}(x, t)}{\partial x}, \frac{\partial^2 y^{n+1}(x, t)}{\partial x^2}\right) \quad (2.76)$$

É importante notar que a Equação 2.76 é genérica, sendo válida também quando utiliza-se a solução aproximada em termos de funções base não polinomiais, definida de acordo com a Equação 2.61.

O resíduo associado à equação diferencial, representado pela Equação 2.76, mede a qualidade da aproximação para cada valor da variável x . Para quantificá-lo globalmente, em todo o domínio, faz-se a integração do resíduo em todo domínio, de acordo com a Equação 2.77, em que faz-se a ponderação do resíduo por um peso característico w_j . É importante notar que, da Equação 2.63, existem $n + 2$ variáveis a serem determinadas. Os extremos do domínio, refletidos nas condições de contorno, asseguram duas equações, o que torna, então, o número de variáveis a serem determinadas iguais a n . De fato, a obtenção dos n coeficientes é feita através da Equação 2.77.

$$R_j^{n+1}(t) = \int_{\eta=0}^{\eta=1} w_j(\eta) R^{n+1}(\eta, t) d\eta = 0 \quad \text{para } j = 1..n \quad (2.77)$$

Além disso, os pesos w_j dão origem às variações dos métodos de aproximação polinomial, podendo-se destacar, entre eles, o Método dos Momentos, o Método da Colocação, o Método dos Mínimos Quadrados e o Método de Galerkin.

No Método dos Momentos, os pesos são escritos de acordo com a Equação 2.78, de forma que o resíduo da aproximação pode ser de acordo com a Equação 2.79.

$$w_j(x) = x^{j-1} \quad (2.78)$$

$$R_j^{n+1}(t) = \int_{\eta=0}^{\eta=1} \eta^{j-1} R^{n+1}(\eta, t) d\eta = 0 \quad \text{para } j = 1..n \quad (2.79)$$

No Método da Colocação, o peso é definido conforme a função Delta de Dirac, definida de acordo com a Equação 2.80.

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} \infty, & x = x_0 \\ 0, & x \neq x_0 \end{cases} \quad (2.80)$$

A função Delta de Dirac apresenta propriedades relevantes para o computo dos resíduos de aproximação, a serem destacadas pelas Equações 2.81 e 2.82.

$$\int_a^b \delta(x - x_0) f(x) dx = f(x_0) \quad (2.81)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1 \quad (2.82)$$

Assim, a integral original da Equação 2.77 pode ser escrita conforme a Equação 2.83.

$$R_j^{n+1}(t) = \int_{\eta=0}^{\eta=1} \delta(\eta - \eta_j) R^{n+1}(\eta, t) d\eta = 0 \quad \text{para } j = 1..n \quad (2.83)$$

Mas, pela propriedade da Função Delta de Dirac, chega-se a:

$$R_j^{n+1}(t) = R^{n+1}(\eta_j, t) = 0 \quad \text{para } j = 1..n \quad (2.84)$$

Assim, conclui-se que o Método da Colocação baseia-se em anular o resíduo em cada um dos pontos x_j , sendo de mais fácil implementação e entendimento, uma vez que não é necessário o computo de integrais e suas respectivas aproximações.

No Método dos Mínimos Quadrados, deseja-se minimizar a integral dos resíduos quadráticos, ou seja:

$$S(c) = \int_{\eta=0}^{\eta=1} [R^{n+1}(\eta, t)]^2 d\eta \quad (2.85)$$

Neste caso, é conveniente escrever a solução aproximada de acordo com a

Equação 2.86, usando funções bases polinomiais, ou seja:

$$y(t, x) = \sum_{i=0}^{n+1} c_i \cdot x^i(t, x) \quad (2.86)$$

$$\min_c S(c) \quad (2.87)$$

Aplicando a Condição de Otimalidade de primeira ordem, a minimização é feita calculando-se o gradiente da função a ser minimizada, igualando-o a zero.

$$\nabla S = \left(\frac{\partial S}{\partial c_1}, \frac{\partial S}{\partial c_2}, \dots, \frac{\partial S}{\partial c_n} \right)^T = 0 \quad (2.88)$$

Sendo:

$$\frac{\partial S}{\partial c_i} = 2 \int_{\eta=0}^{\eta=1} \frac{\partial R^{n+1}(\eta, t)}{\partial c_i} R^{n+1}(\eta, t) d\eta = 0 \quad (2.89)$$

Observe que, pela definição da Equação 2.77, os pesos associados ao Método dos Mínimos Quadrados podem ser escritos de acordo com a Equação 2.90.

$$w_j(x) = \frac{\partial R^{n+1}(x, t)}{\partial c_j} \quad (2.90)$$

No Método de Galerkin, os pesos são definidos de acordo com a Equação 2.91.

$$w_j(x) = \frac{\partial y(x, t)}{\partial c_j} \quad (2.91)$$

Assim, quando utiliza-se a aproximação de funções na forma da Equação 2.61, os pesos são idênticos à base de funções, ou seja:

$$w_j(x) = \hat{\phi}_j \quad (2.92)$$

Portanto, os resíduos são calculados de acordo com a integral definida pela Equação 2.93.

$$R_j^{n+1}(t) = \int_{\eta=0}^{\eta=1} \frac{\partial y_a(\eta, t)}{\partial c_j} R^{n+1}(\eta, t) d\eta = 0 \quad (2.93)$$

O Método da Colocação Ortogonal em Elementos Finitos (OCFEM) é um método baseado no Método da Aproximação Polinomial. De forma geral, no Método OCFEM, são feitas aproximações polinomiais em cada um dos elementos. Assim,

pode-se escrever a aproximação polinomial feita, em cada elemento k , conforme a Equação 2.94.

Para $z \in [z_0^k, z_{n+1}^k]$, com $k = 1, \dots, ne$:

$$y(z, t) \approx y^{(n+1),k}(z, t) = y^k(z, t) = \sum_{j=0}^{n+1} \ell_j(z) y_j^k(t) \quad (2.94)$$

Na Figura 2.9, ilustra-se o método numérico, em que são utilizados três pontos de colocação por elemento, representados pelos triângulos, e cinco elementos. É importante notar que as fronteiras entre os elementos internos (excluindo as fronteiras inicial e final) são pontos coincidentes, ou seja:

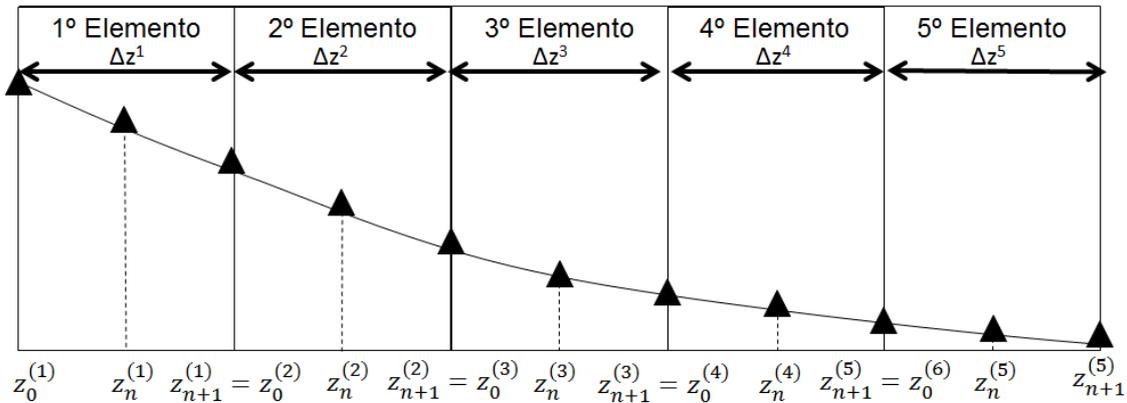


Figura 2.9: Esquema do método de colocação ortogonal em elementos finitos.

$$z_{n+1}^k = z_0^{k+1} \quad \text{para } k = 1, \dots, ne \quad (2.95)$$

De fato, nos pontos extremos (inicial e/ou final), as condições de contorno são válidas, enquanto que nos pontos internos a cada elemento, as equações diferenciais dos modelos são válidas.

É importante observar que, por exemplo, para uma equação diferencial de segunda ordem, caso viesse a ser resolvida pelo Método da Colocação Ortogonal em Elementos Finitos, realizando uma análise de Graus de Liberdade (GL) do problema, tem-se:

$$\begin{aligned} N^{\circ} \text{ de Variáveis} &= ne \ np \\ N^{\circ} \text{ de Equações Diferenciais} &= n \ ne = (np-2) \ ne \\ N^{\circ} \text{ de Condições de Contorno} &= 2 \\ GL &= N^{\circ} \text{ de Variáveis} - (N^{\circ} \text{ de Eq. Dif.} + N^{\circ} \text{ de Cond. de Cont.}) \\ \therefore GL &= 2 \ ne - 2 = 2 \ (ne - 1) \end{aligned} \quad (2.96)$$

Assim, apenas com a resolução das equações diferenciais e as respectivas condições de contorno, o problema apresenta Graus de Liberdade positivo, necessitando de equações adicionais. No caso, necessita-se de duas equações por cada fronteira dos elementos internos, uma vez que o valor $(ne - 1)$ é exatamente o número de fronteiras entre os elementos internos do problema.

Portanto, admitindo que a função e a sua derivada primeira são contínuas, nas fronteiras internas, são impostas condições de continuidade, de acordo com as Equações 2.97 e 2.98.

$$\forall t, \quad \text{para } k = 1, \dots, ne$$

$$y^k(t, z_n^k) = y^{k+1}(t, z_0^{k+1}) \tag{2.97}$$

$$\left. \frac{\partial y^k(t, z)}{\partial z} \right|_{z_i=z_n^k} = \left. \frac{\partial y^{k+1}(t, z)}{\partial z} \right|_{z_i=z_0^{k+1}} \tag{2.98}$$

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo, apresentam-se o modelo fluidodinâmico do reator de leito fixo, o modelo cinético e o modelo de desativação catalítica proposto, além dos métodos numéricos utilizados para tornar possível a resolução do sistema de equações. Apresentam-se também a formulação matemática dos problemas de estimação de parâmetros, que fazem parte do escopo do trabalho, assim como as estratégias adotadas para o tratamento estatístico e obtenção das variáveis de interesse a partir dos dados da planta industrial, que são de extrema importância para a simulação e validação dos modelos propostos.

3.1 Modelagem Cinética

São consideradas as reações contidas no trabalho de KAGYRMANOVA *et al.* (2011), representadas pelas Equações 3.1 a 3.5. A partir deste momento, no texto, as reações representadas pelas Equações 3.1 a 3.5 serão denominadas Reação 1, Reação 2, Reação 3, Reação 4 e Reação 5, respectivamente.

Reação de desidratação intramolecular do etanol:



Reação de desidratação intermolecular do etanol:



Desidrogenação do etanol:



Desidratação do etoxietano:



Dimerização do eteno:



Além disso, para simplificar a notação, as espécies químicas serão denotadas por números correspondentes, de acordo com a Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Espécies químicas consideradas no sistema reacional.

Espécie	Fórmula	Número
Água	H_2O	1
Eteno	C_2H_4	2
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	3
Éter Etílico	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	4
Acetaldeído	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	5
Hidrogênio	H_2	6
Buteno	C_4H_8	7

As reações que ocorrem no sistema podem ser escritas em termos dos coeficientes estequiométricos de cada espécie i na reação j , dando origem à matriz dos coeficientes estequiométricos $(\nu_{i,j})$, conforme apresentado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Coeficientes estequiométricos.

Espécie i	Reação j				
	1	2	3	4	5
1	1	1	0	1	0
2	1	0	0	2	-2
3	-1	-2	-1	0	0
4	0	1	0	-1	0
5	0	0	1	0	0
6	0	0	1	0	0
7	0	0	0	0	1

A modelagem para as taxas de reação para cada uma das reações é feita com base no trabalho de MAIA (2015), que seguem a Lei de Ação das Massas, considerando-se também a reversibilidade da reação. De forma genérica, pode-se escrever a expressão

da taxa para uma reação j conforme a Equação 3.6.

$$R_j = k_{j,D} \left(\prod_{i=1}^{n_R} C_i^{|\nu_{i,j}|} - \frac{1}{K_j (C^o)^{\Delta\nu_j}} \prod_{i=1}^{n_P} C_i^{|\nu_{i,j}|} \right) \quad (3.6)$$

Na Equação 3.6, $k_{j,D}$ representa a velocidade específica da reação direta, n_R é o número de reagentes, n_P é o número de produtos, K_j é a constante de equilíbrio da reação j e C^o é a concentração de referência para o cálculo da constante de equilíbrio.

A variável $\Delta\nu_j$ representa a soma dos coeficientes estequiométricos da reação, definida na Equação 3.7. Em outras palavras, a variável $\Delta\nu_j$ é a diferença entre a ordem da reação reversa (OR) e a ordem da reação direta (OD), definidas conforme as Equações 3.8 e 3.9, respectivamente.

$$\Delta\nu_j = \sum_{i=1}^{n_R+n_P} \nu_{i,j} \quad (3.7)$$

$$OR = \sum_{i=1}^{n_P} \nu_{i,j} \quad (3.8)$$

$$OD = \sum_{i=1}^{n_R} |\nu_{i,j}| \quad (3.9)$$

Os valores de OD , OR e $\Delta\nu_j$ são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Valores para as ordens de reação.

Reação j	OD	OR	$\Delta\nu_j$
1	1	2	1
2	2	2	0
3	1	2	1
4	1	3	2
5	2	1	-1

A velocidade específica da reação direta é calculada de acordo com a Lei de Arrhenius, conforme a Equação 3.10. É importante notar que a multiplicação pelo termo $\rho_s (1-\varepsilon)$ é realizada para que seja possível se obter a taxa cinética por unidade de volume do leito catalítico. Já a divisão pela porosidade (ε) permite a obtenção da taxa cinética por unidade de volume do gás, o que condiz com a equação da continuidade molar.

$$k_{j,D} = k_{0j,D} T^{OD} \exp \left[\frac{-E_{a,j}}{RT} \right] \rho_s \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \quad (3.10)$$

De fato, a equação da continuidade molar utilizada é escrita em termos da velocidade intersticial, que é a velocidade de escoamento do fluido no meio poroso. A velocidade intersticial relaciona-se com a velocidade superficial através da relação:

$$q = \varepsilon v \quad (3.11)$$

Em que q é a velocidade superficial e v é a velocidade intersticial.

3.2 Modelagem do Reator

3.2.1 Hipóteses Simplificadoras

A modelagem matemática do reator foi feita baseada no trabalho de MAIA (2015), considerando-se um reator de leito fixo e adotando-se as seguintes hipóteses simplificadoras:

- ☞ Modelo unidimensional
- ☞ Modelo pseudo-homogêneo
- ☞ Difusão mássica efetiva e condução de calor expressas por relações tipo 1^a lei de Fick e lei de Fourier, respectivamente;
- ☞ Coeficiente efetivo de difusão mássica (D_M), de condutividade térmica (k_H) e viscosidade dinâmica da mistura (μ_M) dados por correlações semi-empíricas;
- ☞ Gás ideal;
- ☞ Solução ideal;
- ☞ Fluido newtoniano;
- ☞ A variação da massa molar da mistura reacional com a temperatura é insignificante;
- ☞ Dissipação de calor pelas forças viscosas desprezíveis;
- ☞ Calor gerado pela difusão mássica é ínfimo;
- ☞ A permeabilidade do meio a função geométrica do meio poroso são calculados pelas relações da Equação de Ergun.
- ☞ As forças viscosas são desprezadas perante as forças de atrito do meio poroso;
- ☞ A fração de vazios do leito (ε) é uniforme.

3.2.2 Modificações nas Equações do Modelo do Reator

Foram feitas mudanças relativas à estrutura e equacionamento do modelo matemático do reator de leito fixo proposto originalmente por MAIA (2015). A primeira mudança realizada foi na equação do balanço de massa por componente, que foi alterada para satisfazer as definições condizentes das velocidades médias molar e mássica e dos fluxos difusivos molares.

A equação da continuidade, em termos molares, é apresentada originalmente em termos da velocidade média molar v^* e do fluxo difusivo molar em relação à velocidade média molar J_i^* , de acordo com a Equação 3.12.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(C_i v^*) = -\nabla(J_i^*) + R_i. \quad (3.12)$$

Entretanto, a Equação 3.12 não é conveniente para ser utilizada em conjunto com as equações de balanço de energia e momentum, pois, nessas equações, a velocidade que deve ser utilizada é a velocidade média mássica.

Essencialmente, as velocidades médias molar e mássica são definidas de forma análoga, representando uma média ponderada entre as velocidades individuais das espécies i . Quando essas velocidades são ponderadas pela fração molar, dá-se origem à velocidade média molar. Por outro lado, se as velocidades individuais são ponderadas pela fração mássica dá-se origem à velocidade média mássica. As definições das velocidades médias são apresentadas nas Equações A.1 e A.2, respectivamente, contidas no Apêndice A.1.

Assim, é necessário expressar a Equação 3.12 em termos molares da velocidade média mássica. É possível demonstrar, conforme feito no Apêndice A.2, que a equação da continuidade expressa em termos da velocidade média mássica pode ser escrita de acordo com a Equação 3.13.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial (v_z C_i)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho D_M \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C_i}{\rho} \right) \right] + R_i \quad (3.13)$$

O primeiro termo do lado direito da Equação 3.13 representa o fluxo difusivo molar em termos da velocidade média mássica, sendo definido na Equação 3.14.

$$J_i = -\rho D_M \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C_i}{\rho} \right) \quad (3.14)$$

É interessante perceber que a expressão clássica para o fluxo difusivo molar em termos da Lei de Fick pode ser obtida através da hipótese de que a massa específica é constante. Assim, somente neste caso, é possível obter a Equação 3.15. Entretanto, para sistemas gasosos e com reação química, essa hipótese deve ser tomada com cautela. De fato, para sistemas multicomponentes, a Lei de Fick é uma aproximação,

sendo a lei de Maxwell-Stefan válida nesse caso.

$$J_i = -D_M \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (3.15)$$

Além da modificação relativa à equação do balanço material por componente, também é necessário atribuir às concentrações individuais o efeito das variações de temperatura e pressão, de forma que respeitem a seguinte restrição algébrica para a concentração total do sistema (C_t), expressa pela Equação 3.16.

$$C_t = \sum_{i=1}^{n_C} C_i = \frac{P}{R T} \quad (3.16)$$

Da Equação 3.16, é equivalente dizer que:

$$\sum_{i=1}^{n_C} z_i = 1 \quad (3.17)$$

Portanto, se a Equação 3.17 é satisfeita, então a Equação 3.16 também é automaticamente satisfeita. Dessa forma, em termos de estrutura do modelo, a fração molar de um dos componentes é oriunda da restrição algébrica dada pela Equação 3.17. Para os outros ($n_C - 1$) componentes, as suas composições são calculadas com o uso da equação da continuidade por espécie, representada pela Equação 3.13.

Também foram feitas modificação nas condições de contorno na entrada do reator. No trabalho prévio de MAIA (2015), as condições de contorno para o balanço de massa e de energia eram baseadas nas clássicas condições de contorno de LANGMUIR (1908), que foram deduzidas intuitivamente no trabalho de DANCKWERTS (1953). Essas condições de contorno são limitadas por hipóteses simplificadoras realizadas na dedução dessas equações, entre elas:

- ☞ A velocidade de alimentação é igual à velocidade em $z = 0$;
- ☞ A capacidade calorífica na alimentação é igual à capacidade calorífica em $z = 0$;
- ☞ A massa específica na alimentação é igual à massa específica em $z = 0$;

Entretanto, para sistemas em que considera-se a difusão na fronteira $z = 0$, as hipóteses acima são inválidas, uma vez que, existindo um gradiente de concentração e temperatura entre a alimentação e a posição $z = 0$, haverá também diferenças nas variáveis velocidade, massa específica e capacidade calorífica. Assim, faz-se necessário considerar tais variações.

No trabalho prévio de MAIA (2015), as condições de contorno para o balanço de massa global e o balanço de momentum utilizadas eram condições de contorno de

primeiro tipo, ou seja, com os valores das variáveis velocidade e pressão especificados, sendo a velocidade especificada na entrada e a pressão especificada na saída do leito catalítico.

Foram propostas modificações das condições de contorno dos balanços de massa, energia, momentum e balanço de massa global. Para o problema em questão, as condições de contorno das equações de conservação de massa, energia e momentum, representam a igualdade de fluxo dessas grandezas. De fato, as condições de contorno representam a conexão do ambiente externo com o problema físico e devem ser tratadas com a mesma importância do que o modelo de equações diferenciais.

Dessa forma, impondo a igualdade de fluxo de matéria em $z = 0$, tem-se:

$$N_{i,f}(t) = N_i(0, t) \quad (3.18)$$

O fluxo molar total pode ser escrito pelas contribuições advectiva e difusiva do sistema. Usando as definições de velocidade e fluxo molar em relação à velocidade média mássica, é possível chegar à Equação 3.19, conforme feito na Apêndice A.3.

$$v_f(t) C_{i,f}(t) = v_z(0, t) C_i(0, t) - D_M \rho \left. \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{C_i(z, t)}{\rho} \right] \right|_{z=0} \quad i = 1, \dots, n_C - 1 \quad (3.19)$$

Da mesma forma, para o balanço de energia, pode-se impor a igualdade do fluxo de energia, resultando na Equação 3.20, conforme foi feito no Apêndice A.4.

$$\begin{aligned} \rho_f(t) v_f(t) \hat{h}_f(t) - P_f(t) v_f(t) &= \rho_M(0, t) v_z(0, t) \hat{h}_M(0, t) + \\ - P(0, t) v_z(0, t) - k_H \left. \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} & \end{aligned} \quad (3.20)$$

Para o balanço de massa global, impõe-se a conservação de massa na fronteira, que requer igualdade de vazões mássicas. Para a mesma área transversal do reator, pode-se escrever que o fluxo mássico deve ser conservado, de acordo com a Equação 3.21.

$$\rho_f(t) v_f(t) = \rho_M(0, t) v_z(0, t) \quad (3.21)$$

Finalmente, para o balanço de momentum, escreve-se a igualdade de fluxo de quantidade de movimento, de acordo com a Equação 3.22.

$$P_f(t) + \rho_f(t) [v_f(t)]^2 = P(0, t) + \rho_M(0, t) [v_z(0, t)]^2 \quad (3.22)$$

3.2.3 Equações do Modelo

As equações de conservação de massa global e por componente, energia e momentum são apresentadas conforme as Equações 3.23 a 3.27, respectivamente.

Balanco de massa global:

$$\frac{\partial \rho_M}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_M v_z)}{\partial z} = 0 \quad (3.23)$$

Balanco de massa por componente ($i = 1, \dots, n_C - 1$):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(v_z C_i)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho_M D_M \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C_i}{\rho_M} \right) \right] + f_{pM} \sum_{j=1}^{NR} \nu_{i,j} a(z, t) R_j \quad (3.24)$$

Uma vez que a equação de balanço material por componente é aplicada a ($n_C - 1$) componentes, impõe-se também a restrição algébrica do somatório das frações molares ser igual a unidade:

$$\sum_{i=1}^{n_C} z_i = 1 \quad (3.25)$$

Balanco de energia:

$$\left[\varepsilon \rho_M \hat{C}_{p,M} + (1 - \varepsilon) \rho_s \hat{C}_{p,s} \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_M \hat{C}_{p,M} v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_H \frac{\partial T}{\partial z} \right) + f_{pM} f_{pT} \sum_{j=1}^{NR} -\Delta H_j a(z, t) R_j + \left(\frac{\partial P}{\partial t} + v_z \frac{\partial P}{\partial z} \right) \quad (3.26)$$

Balanco de momentum:

$$\rho_M \frac{\partial v_z}{\partial t} + \rho_M v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\partial z} - 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \left(\frac{\mu_M v_z}{D_p^2} \right) + -\frac{7}{4} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\rho_M v_z^2}{D_p} + \rho_M g \quad (3.27)$$

No presente trabalho, a restrição algébrica (Equação 3.17) foi aplicada ao componente em maior quantidade no sistema reacional, que é a água, de forma a reduzir os erros numéricos. Assim, a composição da água é obtida via restrição algébrica, enquanto a composição das outras espécies são obtidas através do balanço material por componente.

Verifica-se que nas equações de conservação de massa por componente e energia, a taxa de Reação (R_j) aparece multiplicada pela atividade catalítica ($a(z, t)$). Essa variável é descrita pelo modelo de desativação catalítica proposto, apresentado na

Seção 3.4, tendo o seu efeito introduzido pela relação apresentada na Equação 3.28.

$$R_j^*(z, t) = a(z, t) R_j(z, t) \quad (3.28)$$

Em que R_j^* representa a taxa da reação j sem o efeito da desativação catalítica e escrita de acordo com a Equação 3.6.

Adicionalmente, foram introduzidos dois parâmetros de correção dos termos de geração, relativos aos balanços de massa e de energia, que foram denominados de f_{pM} e f_{pT} , respectivamente. Embora o modelo utilizado seja pseudo-homogêneo, ou seja, não fazendo distinção entre as propriedades das fases sólida e fluida, existem resistências à transferência de massa e calor da fase gás para a fase sólida, assim como limitações intrapartícula. Os fatores f_{pM} e f_{pT} surgem com o objetivo de corrigir o modelo pseudo-homogêneo, que remetem aos fatores de efetividade da cinética heterogênea, multiplicando os termos de geração/consumo de massa e energia. Além disso, existem alguns parâmetros geométricos do reator necessários para a simulação do processo, como por exemplo, a massa de catalisador no leito, que não é conhecida, tendo-se apenas uma estimativa. Dessa forma, os parâmetros de correção também surgem devido às incertezas relacionadas ao reator.

$$S_M^*(z, t) = f_{pM} S_M(z, t) = f_{pM} \sum_{j=1}^{NR} \nu_{i,j} a(z, t) R_j \quad (3.29)$$

$$S_T^*(z, t) = f_{pM} f_{pT} S_T(z, t) = f_{pM} f_{pT} \sum_{j=1}^{NR} -\Delta H_j a(z, t) R_j \quad (3.30)$$

Em que $S_M(z, t)$ e $S_T(z, t)$ representam os termos de geração dos balanços de massa e energia, respectivamente.

Para as equações do balanço de massa global e o balanço de momentum (Equações 3.23 e 3.27), admite-se a hipótese de quase estado estacionário (do inglês, *quasi-steady state*). Assim, as derivadas temporais de ρ_M e v_z são retiradas do modelo. Assume-se esta hipótese no sentido de que são esperadas respostas virtualmente instantâneas para essas variáveis quando comparado às respostas das variáveis concentração e temperatura (C_i e T).

Para as equações diferenciais do balanço material por componente e para o balanço de energia, o sistema apresenta ordem diferencial espacial igual a dois, logo são necessárias duas condições de contorno para cada uma dessas variáveis. Já para a pressão total e para a velocidade axial média, a ordem diferencial espacial é igual a

um, e, portanto, uma única condição de contorno deve ser especificada. As condições de contorno são apresentadas de acordo com as Equações 3.31 a 3.36.

Condições de contorno para o balanço de massa por componente:

$$z = 0, \forall t : \\ v_f(t) C_{i,f}(t) = v_z(0, t) C_i(0, t) - D_M \rho \left. \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{C_i(z, t)}{\rho} \right] \right|_{z=0} \quad i = 1, \dots, n_C - 1 \quad (3.31)$$

$$z = L, \forall t : \\ - D_M \left. \frac{\partial C_i(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad i = 1, \dots, n_C - 1 \quad (3.32)$$

Condições de contorno para o balanço de energia:

$$z = 0, \forall t : \\ \rho_f(t) v_f(t) \hat{h}_f(t) - P_f(t) v_f(t) = \rho_M(0, t) v_z(0, t) \hat{h}_M(0, t) + \\ - P(0, t) v_z(0, t) - k_H \left. \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (3.33)$$

$$z = L, \forall t : \\ - k_H \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (3.34)$$

Condição de contorno para o balanço de massa global:

$$z = 0, \forall t : \\ \rho_f(t) v_f(t) = \rho_M(0, t) v_z(0, t) \quad (3.35)$$

Condição de contorno para o balanço de momentum:

$$z = 0, \forall t : \\ P_f(t) + \rho_f(t) [v_f(t)]^2 = P(0, t) + \rho_M(0, t) [v_z(0, t)]^2 \quad (3.36)$$

em que $C_{i,f}(t)$ é a concentração da espécie i na alimentação, $v_f(t)$ é a velocidade de alimentação, $\rho_f(t)$ é a massa específica na alimentação e $\hat{h}_f(t)$ é a entalpia específica da corrente de alimentação.

Além das condições contorno, são necessárias as condições iniciais do problema. O número de graus de liberdade dinâmica do sistema é igual a $(n_C - 1)$ condições iniciais para as concentrações e uma condição inicial para a temperatura, resultando

em n_C condições iniciais.

$$t = 0, \forall z :$$

$$C_i(z, 0) = C_{i0}(z) \quad i = 1, \dots, n_C - 1 \quad (3.37)$$

$$T(z, 0) = T_0(z) \quad (3.38)$$

Além do sistema de equações diferenciais, algumas equações constitutivas são utilizadas, a fim de completar o grau de liberdade de equações, e são apresentadas a seguir.

Concentração total no meio reacional:

$$C_t = \frac{P}{R T} \quad (3.39)$$

Equação de estado de gás ideal:

$$\rho_M = C_t M_M \quad (3.40)$$

Massa molar da mistura reacional:

$$M_M = \sum_{i=1}^{n_C} z_i M_i \quad (3.41)$$

Fração molar da espécie i :

$$z_i = \frac{C_i}{C_t} \quad (3.42)$$

Coefficiente de difusão mássico:

$$D_M = D_{M0} \frac{T^{3/2}}{P} \quad (3.43)$$

Condutividade térmica:

$$k_H = k_{H0} T^{1/2} \quad (3.44)$$

Viscosidade da mistura:

$$\mu_M = \sum_{i=1}^{n_C} z_i \mu_i \quad (3.45)$$

Calor específico da mistura:

$$\hat{C}_{p,M} = \alpha_M + \beta_M T + \gamma_M T^2 + \delta_M T^3 \quad (3.46)$$

Coefficientes do calor específico da mistura:

$$\alpha_M = \sum_{i=1}^{n_C} z_i \alpha_i \quad (3.47)$$

$$\beta_M = \sum_{i=1}^{n_C} z_i \beta_i \quad (3.48)$$

$$\gamma_M = \sum_{i=1}^{n_C} z_i \gamma_i \quad (3.49)$$

$$\delta_M = \sum_{i=1}^{n_C} z_i \delta_i \quad (3.50)$$

Entalpia específica da mistura:

$$\hat{h}_M = \hat{h}_{ref} + \int_{T_0}^T \hat{C}_{p,M} dT \quad (3.51)$$

Varição de entalpia da reação:

$$\Delta H_j = \Delta H_j^o + \int_{T_0}^T \Delta C_{p,j} dT \quad (3.52)$$

Varição do calor específico da reação:

$$\Delta C_{p,j} = \Delta \alpha_j + \Delta \beta_j T + \Delta \gamma_j T^2 + \Delta \delta_j T^3 \quad (3.53)$$

Coefficientes da variação do calor específico da reação:

$$\Delta\alpha_j = \sum_{i=1}^{n_C} \nu_{i,j} \alpha_i \quad (3.54)$$

$$\Delta\beta_j = \sum_{i=1}^{n_C} \nu_{i,j} \beta_i \quad (3.55)$$

$$\Delta\gamma_j = \sum_{i=1}^{n_C} \nu_{i,j} \gamma_i \quad (3.56)$$

$$\Delta\delta_j = \sum_{i=1}^{n_C} \nu_{i,j} \delta_i \quad (3.57)$$

Constante de equilíbrio:

$$\ln K_j(T) = \ln K_j(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_j}{RT^2} dT \quad (3.58)$$

3.2.4 Adimensionamento do Modelo

Com o objetivo de simplificar a notação do modelo, favorecer os métodos numéricos e buscar a introdução de grupamentos adimensionais físicos relevantes, que permitem compreender os fenômenos físicos presentes, além diminuir o número de parâmetros envolvidos, foi realizado o adimensionamento do modelo. A seguir, apresentam-se as variáveis adimensionais consideradas.

Comprimento adimensional:

$$x = \frac{z}{L} \quad (3.59)$$

Tempo adimensional:

$$\tau = \frac{t}{L/v_{ref}} \quad (3.60)$$

Concentração adimensional:

$$y_i = \frac{C_i}{C_{ref}} \quad (3.61)$$

Temperatura adimensional:

$$\theta = \frac{T}{T_{ref}} \quad (3.62)$$

Pressão adimensional:

$$\Pi = \frac{P}{P_{ref}} \quad (3.63)$$

Velocidade adimensional:

$$\omega = \frac{v_z}{v_{ref}} \quad (3.64)$$

Massa específica da mistura adimensional:

$$\phi = \frac{\rho}{\rho_{ref}} \quad (3.65)$$

Massa específica do sólido adimensional:

$$\phi_s = \frac{\rho_s}{\rho_{ref}} \quad (3.66)$$

Calor específico da mistura adimensional:

$$\hat{\Gamma}_M = \frac{\hat{C}_{p,M}}{\hat{C}_{p,ref}} \quad (3.67)$$

Calor específico do sólido adimensional:

$$\hat{\Gamma}_s = \frac{\hat{C}_{p,s}}{\hat{C}_{p,ref}} \quad (3.68)$$

Entalpia de mistura específica adimensional:

$$\eta_M = \frac{\hat{h}_M}{\hat{C}_{p,ref} T_{ref}} \quad (3.69)$$

3.2.5 Equações do Modelo em Termos das Variáveis Adimensionais

Usando as definições das variáveis adimensionais apresentadas, pode-se reescrever o modelo em termos adimensionais, conforme apresentado nas Equações 3.70 a 3.73.

Balanco de massa global:

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} + \frac{\partial(\phi \omega)}{\partial x} = 0 \quad (3.70)$$

Balanco de massa por componente:

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} + \frac{\partial(\omega y_i)}{\partial x} = \frac{1}{\text{Pe}_M} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\theta^{\frac{3}{2}}}{\Pi} \phi \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{y_i}{\phi} \right) \right] + f_{pM} \sum_{j=1}^5 \nu_{i,j} \text{Da}_j a(z, t) r_j \quad (3.71)$$

Balanco de energia:

$$\begin{aligned} & \left[\varepsilon \phi_M \hat{\Gamma}_M + (1 - \varepsilon) \phi_s \hat{\Gamma}_s \right] \frac{\partial \theta}{\partial \tau} + \omega \phi \hat{\Gamma}_M \frac{\partial \theta}{\partial x} = \\ & \frac{1}{\text{Pe}_H} \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta^{\frac{1}{2}} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + f_{pM} f_{pT} \sum_{j=1}^5 \beta_j \text{Da}_j a(z, t) r_j + \text{CE} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \tau} + \omega \frac{\partial \Pi}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (3.72)$$

Balanco de momentum:

$$\phi \frac{\partial \omega}{\partial \tau} + \phi \omega \frac{\partial \omega}{\partial x} = -\text{BK} \omega - \text{BP} \phi \omega^2 - \text{Eu} \frac{\partial \Pi}{\partial x} + \frac{1}{\text{Fr}} \phi \quad (3.73)$$

As condições de contorno são apresentadas na sua forma adimensional de acordo com as Equações 3.74.

Condições de contorno para a concentração:

$$x = 0, \forall \tau :$$

$$\omega_f(\tau) y_{i,f}(\tau) = \omega(0, \tau) y_i(0, \tau) - \frac{1}{\text{Pe}_M} \frac{\theta^{\frac{3}{2}}}{\Pi} \phi \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{y_i(x, \tau)}{\phi} \right] \Big|_{x=0} \quad (3.74)$$

$$x = 1, \forall \tau :$$

$$- \frac{1}{\text{Pe}_M} \frac{\partial y_i(x, \tau)}{\partial z} \Big|_{x=1} = 0 \quad (3.75)$$

Condições de contorno para a temperatura:

$$x = 0, \forall \tau :$$

$$\begin{aligned} \phi_f(\tau) \omega_f(\tau) \hat{\eta}_f(\tau) - \text{CE} \Pi_f(\tau) \omega_f(\tau) &= \phi(0, \tau) \omega(0, \tau) \hat{\eta}_M(0, \tau) + \\ &- \text{CE} \Pi(0, \tau) \omega(0, \tau) - \frac{1}{\text{Pe}_H} \theta^{\frac{1}{2}} \left. \frac{\partial \theta}{\partial x} \right|_{x=0} \end{aligned} \quad (3.76)$$

$$x = 1, \forall \tau :$$

$$- \frac{1}{\text{Pe}_H} \left. \frac{\partial \theta(x, \tau)}{\partial x} \right|_{x=1} = 0 \quad (3.77)$$

Condições de contorno para a velocidade:

$$x = 0, \forall \tau :$$

$$\phi_f(\tau) \omega_f(\tau) = \phi(0, \tau) \omega(0, \tau) \quad (3.78)$$

Condições de contorno para a pressão:

$$x = 0, \forall \tau :$$

$$\text{Eu} \Pi_f(\tau) + \phi_f(\tau) [\omega_f(\tau)]^2 = \text{Eu} \Pi(0, \tau) + \phi(0, \tau) [\omega(0, \tau)]^2 \quad (3.79)$$

As taxas cinéticas adimensionais são escritas de acordo com a Equação 3.80.

$$r_j = \left(\prod_{i=1}^{n_R} y_i^{|\nu_{i,j}|} - \frac{1}{K_j C_{ref}^{\nu_{i,j}} (Co)^{\Delta \nu_j}} \prod_{i=1}^{n_P} y_i^{|\nu_{i,j}|} \right) \quad (3.80)$$

Nas Equações 3.70 a 3.79, grupamentos adimensionais relevantes surgiram devido ao adimensionamento das equações diferenciais e suas respectivas condições de contorno. O significado físico e a definição destes grupamentos são apresentados a seguir, conforme as Equações 3.81 a 3.90.

Número de Péclet mássico: relação entre a transferência de massa por advecção e a transferência de massa por difusão

$$\text{Pe}_M = \frac{L v_{ref}}{D_{M,ref}} \quad (3.81)$$

Número de Péclet térmico: relação entre a transferência de calor por advecção e a transferência de massa por condução

$$\text{Pe}_H = \frac{L v_{ref} \rho_{ref} \hat{C}_{p,ref}}{k_{H,ref}} \quad (3.82)$$

Número de Damköhler: relação entre a taxa de reação e a transferência de massa por difusão

$$Da_j = \frac{L}{v_{ref}} k_{D,j} T_{ref}^{OD} \theta^{OD} \exp\left(\frac{-\gamma_j}{\theta}\right) \rho_{cat} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} C_{ref}^{OD-1} \quad (3.83)$$

Número Adimensional CE: relação entre a contribuição da pressão na energia interna perante o transporte advectivo de energia interna:

$$CE = \frac{P_{ref}}{\rho_{ref} \hat{C}_{p,ref} T_{ref}} \quad (3.84)$$

Energia de ativação adimensional

$$\gamma_j = \frac{E_{a,j}}{R T_{ref}} \quad (3.85)$$

Temperatura adiabática adimensional

$$\beta_j = \frac{-\Delta H_j C_{ref}}{\rho_{ref} \hat{C}_{p,ref} T_{ref}} \quad (3.86)$$

Número de Froude: relação entre as forças de inércia e as forças gravitacionais

$$Fr = \frac{v_{ref}^2}{g L} \quad (3.87)$$

Número de Euler: relação entre as forças de pressão e as forças de inércia

$$Eu = \frac{P_{ref}}{\rho_{ref} v_{ref}^2} \quad (3.88)$$

Número de Blake-Kozeny: Fator de atrito na região laminar

$$BK = 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \left(\frac{\mu_M}{\rho_{ref} v_{ref} D_p} \right) \left(\frac{L}{D_p} \right) \quad (3.89)$$

Número de Burke-Plummer: Fator de atrito na região turbulenta

$$BP = \frac{7}{4} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{L}{D_p} \quad (3.90)$$

3.2.6 Discretização da Variável Espacial

O modelo proposto apresentado na Seção 3.2 é constituído de um sistema de equações diferenciais parciais a ser resolvido numericamente. Uma estratégia de solução é através da utilização do Método das Linhas, em que a variável espacial é discretizada, resultando em um sistema de equações diferenciais ordinárias ou um sistema de equações algébrico-diferenciais, que podem ser resolvidos através de algoritmos de integração numérica adequados.

O ambiente computacional adotado para a implementação do modelo foi o simulador de processos EMSO (SOARES e SECCHI, 2003). Para a discretização da variável espacial, foram utilizados o método da colocação ortogonal em elementos finitos e o método das diferenças finitas. Em ambos os casos, para a solução do sistema de equações algébrico-diferenciais resultante foi utilizado o algoritmo DASSLC (SECCHI, 2007).

3.3 Modelagem de Equipamentos Auxiliares

Como já foi apresentado previamente, de acordo com a Figura 2.1, a planta industrial de desidratação de etanol conta com equipamentos auxiliares, como por exemplo, trocadores de calor, fornos e misturadores de correntes. Assim, além do modelo do reator em si, faz-se necessário desenvolver modelos matemáticos desses equipamentos, que são apresentados a seguir.

3.3.1 Modelo do Trocador de Calor e Fornos

O modelo do trocador de calor utilizado foi construído a partir da utilização das equações de conservação de massa, energia e perda de carga no equipamento, dadas pelas Equações 3.91 e 3.95.

Balanco de Massa Global

$$F_w^e = F_w^s \quad (3.91)$$

Balanco de Massa por componente ($i = 1, \dots, n_C$)

$$w_{i,e} = w_{i,s} \quad (3.92)$$

Balanco de Energia

$$\dot{Q} = F_w^e \hat{h}_s - F_w^s \hat{h}_e \quad (3.93)$$

Perda de Carga

$$P_s = P_e - \Delta P \quad (3.94)$$

Sendo:

$$\Delta P = \frac{1}{k_1} \ln \left(\frac{F_w^e}{k_2} \right) \quad (3.95)$$

Nas equações acima, F_w e w_i representam a vazão e a fração mássica, respectivamente, sendo os subscritos e e s relativos à entrada e saída do equipamento, nessa ordem.

Na Equação 3.95, o modelo de perda de carga proposto baseia-se em uma válvula do tipo igual percentual, sendo que os parâmetros k_1 e k_2 foram estimados utilizando dados de planta. Destaca-se, neste ponto, que também foram testados modelos de válvulas do tipo linear e abertura rápida, sendo a válvula do tipo igual percentual a que apresentou resultados mais satisfatórios, mostrando maior capacidade de predição dos dados de perda de carga.

3.3.2 Modelo do Misturador de Correntes

Analogamente ao modelo do trocador de calor apresentado, o modelo do misturador de correntes também faz uso das equações de conservação de massa e energia, dadas pelas Equações 3.96 e 3.98.

Balanço de Massa Global

$$F_w^{e1} + F_w^{e2} = F_w^s \quad (3.96)$$

Balanço de Massa por componente ($i = 1, \dots, n_C$)

$$F_w^{e1} w_{i,e1} + F_w^{e2} w_{i,e2} = F_w^s w_{i,s} \quad (3.97)$$

Balanço de Energia

$$F_w^{e1} \hat{h}_{e1} + F_w^{e2} \hat{h}_{e2} = F_w^s \hat{h}_s \quad (3.98)$$

Embora o efeito da perda de carga no equipamento seja desprezado, considera-se que a pressão de saída é a menor dentre as pressões de entrada, ou seja:

$$P_s = \min [P_{e1}, P_{e2}] \quad (3.99)$$

3.4 Modelagem da Desativação Catalítica

Nesta seção, é apresentado o modelo proposto para a desativação catalítica, que foi baseado nas evidências experimentais obtidas através da análise dos dados de uma planta industrial. Além disso, foram utilizadas referências e analogias com as evidências experimentais contidas na literatura para o processo de desativação do etanol e também estudos relativos à desativação catalítica no processo de obtenção de olefinas a partir do metanol (processo MTO).

3.4.1 Evidências da Desativação Catalítica Industrialmente

Foram fornecidos dados das medições dos termopares distribuídos axialmente, de maneira uniforme, no interior do reator, sendo os dados relativos a todo o tempo de campanha. Vale ressaltar que, neste período, não houve substituição nem regeneração do leito catalítico.

A Figura 3.1 mostra a evolução temporal das medições de cada um dos sete termopares contidos no interior do Reator A. Ao examinar a Figura 3.1, é possível perceber que o valor da temperatura medida pelo termopar 2 aumenta ao longo do tempo, atingindo o valor da temperatura medida pelo termopar 1, que corresponde à entrada do leito catalítico. Este efeito é causado pela desativação catalítica, pois, uma vez que a reação é globalmente endotérmica, a tendência é que os valores da temperatura no interior do leito sejam menores do que o valor da temperatura de alimentação, devido aos efeitos das reações químicas. Conforme o catalisador desativa, a reação deixa de acontecer localmente, elevando a temperatura.

Outro efeito que pode ser visualizado ao examinar a Figura 3.1 é que, apesar dos termopares 2 e 3 sentirem o efeito da desativação, o valor da temperatura medido pelos outros termopares seguintes não aumenta, mostrando que a desativação do catalisador é muito mais acentuada no início do leito. De fato, o comportamento da desativação catalítica aparenta evoluir no eixo axial, desativando as primeiras camadas do leito inicialmente, atingindo camadas posteriores com o passar do tempo.

Esse fenômeno evidenciado a partir da análise dos dados dos termopares pode ser relacionado ao mesmo efeito observado nos trabalhos de HAW e MARCUS (2005), SCHULZ (2010) e BLEKEN *et al.* (2013). Em todos esses trabalhos, os autores verificaram que existe uma deposição de coque mais intensa nas seções iniciais do reator, que se move lentamente conforme o tempo de operação passa. Apesar de serem reagentes distintos, as evidências dos dados experimentais de planta levam à conclusão prévia de que o mecanismo de desativação no processo de desidratação do etanol é similar ao que ocorre no processo MTO.

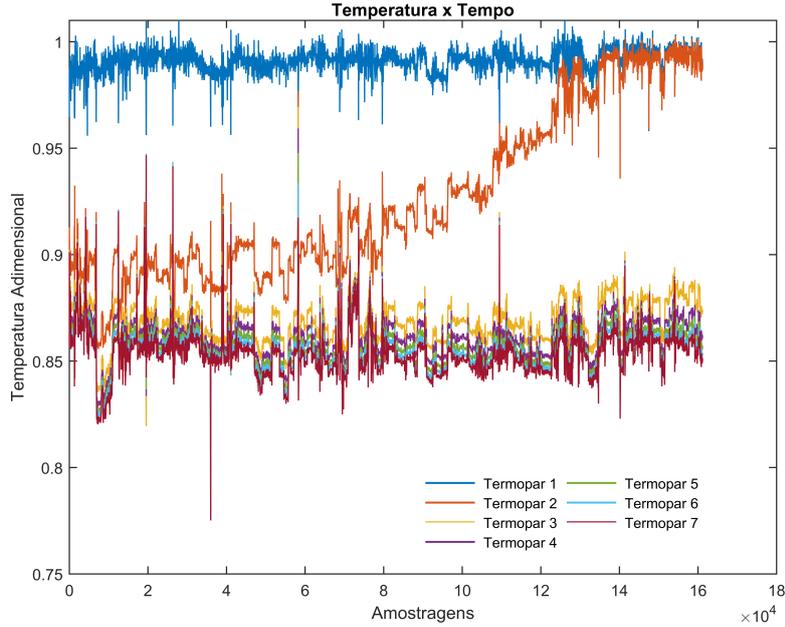


Figura 3.1: Evolução temporal dos valores medidos pelos termopares no interior do leito catalítico do Reator A.

3.4.2 Modelo Proposto

Essas evidências apresentadas são muito importantes no aspecto de apoiar e motivar a fundamentação do modelo de desativação catalítica proposto. Uma vez que a desativação é mais pronunciada no início do leito, espera-se que o álcool tenha um papel fundamental, pois, por ser um reagente, está com concentrações elevadas no início do leito, favorecendo a formação de coque e a consequente desativação do catalisador. Assim, um possível modelo a ser utilizado apresentaria a dependência com a concentração do etanol, que seria a espécie precursora da formação de coque.

Outra informação que deve ser adicionada ao modelo é a influência da água na desativação catalítica, que, de acordo com MARCHI e FROMENT (1991) e GAYUBO *et al.* (2011), tem o efeito atenuante nas taxas de formação de coque. Esse efeito, embora não mostrado no presente trabalho, também é verificado na unidade industrial. Assim, partindo dos modelos inicialmente propostos em GAYUBO *et al.* (2011), o modelo de desativação proposto é apresentado de acordo com a Equação 3.100.

$$\frac{\partial a(x, \tau)}{\partial \tau} = -Da_d(x, \tau) y_{C_2H_5OH}(x, \tau) \Psi_{H_2O}(x, \tau) a(x, \tau) \quad (3.100)$$

No modelo apresentado na Equação 3.100, considera-se o efeito atenuante da água, atribuindo esse efeito ao termo $\Psi_{H_2O}(z, t)$, que foi definido como a função de

atenuação da desativação catalítica. No presente trabalho, a função de atenuação foi definida de acordo com a Equação 3.101.

$$\Psi_{\text{H}_2\text{O}}(x, \tau) = \frac{1}{1 + Da_w(x, \tau) y_{\text{H}_2\text{O}}(x, \tau)} \quad (3.101)$$

Os números de Damköhler que aparecem nas Equações 3.100 e 3.101 foram definidos como:

$$Da_d(x, \tau) = \frac{L}{v_{ref}} k_{0,d} T_{ref} \theta \exp\left[\frac{-\gamma_d}{\theta}\right] \rho_s (1 - \varepsilon) C_{ref} \quad (3.102)$$

$$Da_w(x, \tau) = k_{0,w} T_{ref} \theta \exp\left[\frac{-\gamma_w}{\theta}\right] \rho_s (1 - \varepsilon) C_{ref} \quad (3.103)$$

Em que γ_d e γ_w são as energias de ativação adimensionais para a taxa de desativação pelo etanol e da taxa de atenuação pela água, respectivamente.

Assim, o modelo torna-se:

$$\frac{\partial a(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{-Da_d(x, \tau) y_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(x, \tau)}{1 + Da_w(x, \tau) y_{\text{H}_2\text{O}}(x, \tau)} a(x, \tau) \quad (3.104)$$

É importante notar que a notação de derivada parcial é utilizada na Equação 3.100, uma vez que as concentrações das espécies e a temperatura são dependentes da posição axial, impondo a dependência implícita da atividade com a posição axial.

Para a solução da equação diferencial do modelo de desativação catalítica, faz-se necessário uma condição inicial da atividade catalítica, que é apresentada na Equação 3.105.

$$a(x, 0) = a_0(x) \quad (3.105)$$

Nota-se que, na condição inicial, a atividade não é dependente do tempo, mas poderia ser uma função do espaço, ou seja, existiria um perfil inicial de atividade catalítica. Da mesma forma, supondo o caso em que se deseja realizar a simulação estacionária do processo, a atividade catalítica é uma constante no tempo, mas não necessariamente na coordenada espacial. Uma condição inicial trivial que poderia ser utilizada seria a de que o catalisador estaria totalmente ativo, ou seja:

$$a(x, 0) = 1 \quad (3.106)$$

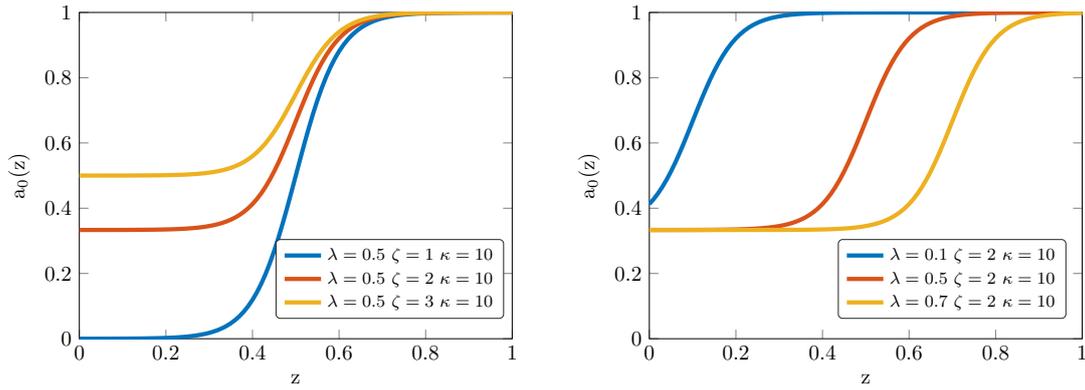
Entretanto, entende-se que o uso dessa condição inicial seria uma aproximação, na qual a atividade catalítica estaria sendo sobre-estimada, exceto para os casos de

análise de períodos muito próximos à data de partida da planta, na qual ainda não houve tempo suficiente para ocorrer a desativação do catalisador. É visto adiante que os períodos para análise escolhidos encontram-se após um tempo considerável da data de partida da planta, levando à possibilidade de ter ocorrido, mesmo que em pequena extensão, a desativação do catalisador. Assim, faz-se necessário um modelo do perfil de atividade catalítica para o período considerado.

Usando as mesmas hipóteses e pressupostos que foram adotados para a construção do modelo dinâmico de desativação catalítica, espera-se que o início do leito apresente maior desativação, enquanto que, nas posições finais do leito, praticamente não exista alteração da atividade. Com o uso dessas informações, foi proposto o modelo de atividade catalítica contido na Equação 3.107.

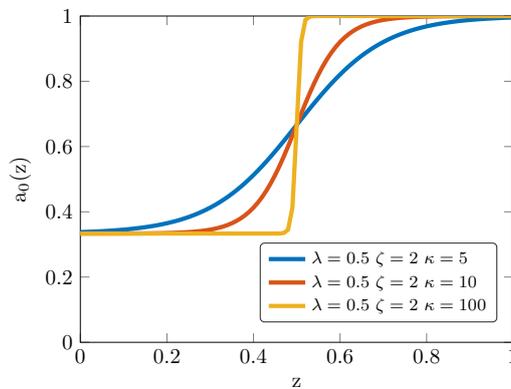
$$a_0 = \frac{\zeta + \tanh[\kappa(x - \lambda)]}{\zeta + 1} \quad (3.107)$$

O perfil esperado de atividade catalítica, quando utiliza-se a Equação 3.107, é de uma onda próxima a um degrau, que está no intervalo $\frac{\zeta-1}{\zeta+1}$ e 1, uma vez que a função tangente hiperbólica é limitada entre -1 e 1. Dessa forma, desde que ζ seja maior do que a unidade, a atividade catalítica estaria dentro do intervalo 0 e 1. O parâmetro λ tem a propriedade de deslocar axialmente o perfil de atividade, indicando em que posição axial o perfil sai do valor $\frac{\zeta-1}{\zeta+1}$ e passa a ser 1, sendo que o parâmetro κ dita a velocidade de crescimento. A Figura 3.2 apresenta a sensibilidade do modelo proposto para cada um dos parâmetros no perfil de atividade catalítica, em que as Figuras 3.2a, 3.2b e 3.2c mostram as influências dos parâmetros ζ , λ e κ , respectivamente.



(a) Efeito do parâmetro ζ no modelo proposto.

(b) Efeito do parâmetro λ no modelo proposto.



(c) Efeito do parâmetro κ no modelo proposto.

Figura 3.2: Análise de sensibilidade dos parâmetros no modelo proposto para o perfil inicial de atividade catalítica.

3.5 Tratamento dos Dados da Planta Industrial

A fim de validar o modelo do reator de leito fixo e também do modelo de desativação catalítica, utilizaram-se históricos de um processo em escala industrial, referentes ao período de um tempo de campanha. Neste conjunto de dados, é importante ressaltar que o leito catalítico não foi substituído nem regenerado, o que traz informações muito importantes sobre a desativação catalítica.

Para a simulação e modelagem do processo de desativação catalítica, que é intrinsecamente transiente, é importante obter os dados de operação em todo o tempo de campanha, tais como valores de vazão, pressão, temperatura e composição. Já para a simulação do processo em condições “estacionárias”, ou seja, em janelas de tempo menores quando comparadas a todo o tempo de campanha, poderiam ser utilizados os dados de operação apenas dessas janelas.

3.5.1 Descrição da Planta Industrial

O fluxograma da planta industrial pode ser considerado muito semelhante ao esquema contido na Figura 2.1. A Figura 3.3 apresenta o esquema do processo considerado, incluindo também a numeração das correntes do processo, a fim de facilitar a descrição das medições que são realizadas no processo, apresentadas na Seção 3.5.3.

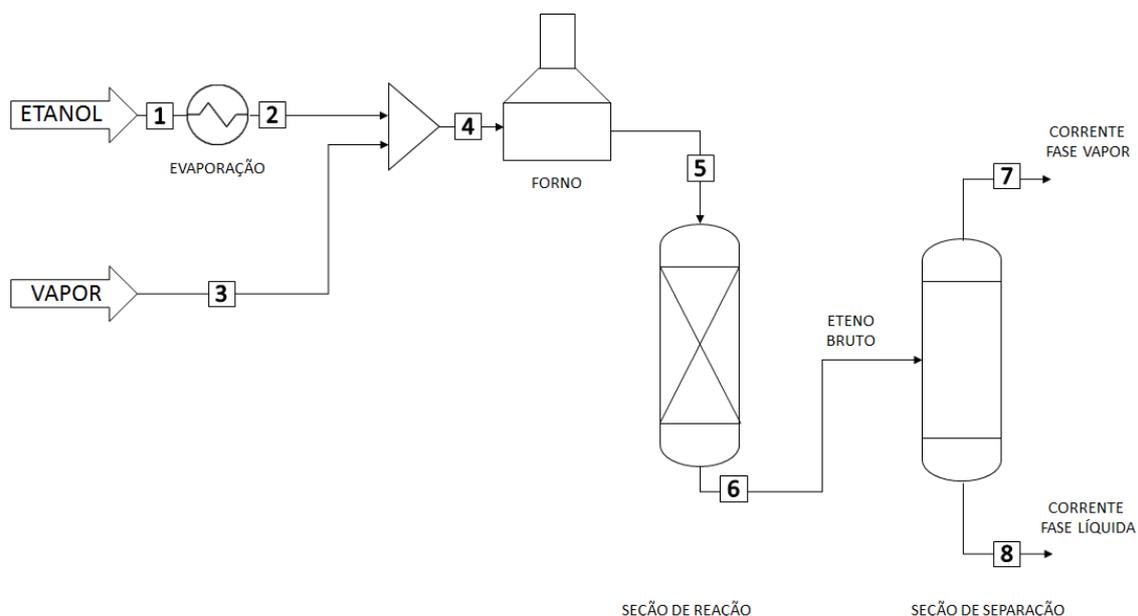


Figura 3.3: Medições do processo de desidratação do etanol.

Neste ponto, ressalta-se que a seção de reação contida na Figura 3.3, na verdade, constitui-se de um arranjo de n de reatores. Por questão de sigilo das informações industriais, omitiu-se esquemas e fluxogramas detalhados do arranjo considerado.

3.5.2 Definição das Variáveis Medidas de Interesse

É importante destacar que, no presente trabalho, o foco da modelagem é no sistema reacional da planta apresentado na Figura 3.3.

Sob o ponto de vista de simulação do processo, apenas as especificações das correntes de entrada do processo seriam suficientes. Assim, para o caso da seção de reação, seriam necessárias as informações apenas da corrente 5, que constitui a entrada do reator. As informações desta corrente que seriam utilizadas no modelo seriam vazão, temperatura, pressão e composição.

Sob o ponto de vista de validação do modelo do reator, seria interessante obter a composição na saída do reator, a fim de validar o modelo cinético. Além disso, medições de temperatura ao longo do leito seriam de extrema relevância, para validar o modelo fluidodinâmico do reator, assim como a pressão na saída do reator.

Para a validação do modelo de desativação catalítica, as medições de temperatura ao longo do leito seriam fundamentais, para que a análise da evolução temporal do perfil de temperatura pudesse ser feita, de forma similar ao que foi apresentado na Figura 2.5.

Entretanto, nem todas as medições citadas previamente estão disponíveis de forma imediata, sendo necessário o tratamento prévio dos dados e realização de cálculos adicionais para obter as informações desejadas. A Seção 3.5.3 apresenta as informações que são monitoradas de forma contínua no processo industrial.

3.5.3 Medições Disponíveis

As variáveis de processo que são monitoradas continuamente no processo são apresentadas na Tabela 3.4. Além dessas variáveis, também encontram-se disponíveis as medições de temperatura ao longo do leito catalítico, através de termopares instalados em diferentes posições axiais do reator.

Tabela 3.4: Medições disponíveis do processo.

Corrente de Processo		
Número	Descrição	Medições
1	Corrente de Etanol Virgem	Vazão Mássica Temperatura Pressão Composição
2	Corrente de Saída do Evaporador	Temperatura Pressão
3	Corrente de Vapor d'água	Vazão Mássica Temperatura Pressão Composição
5	Corrente de Saída do Forno	Temperatura Pressão
6	Corrente de Saída da Seção de Reação	Temperatura Pressão
7	Corrente de Topo da Coluna de Destilação	Vazão Composição
8	Corrente de Fundo da Coluna de Destilação	Vazão Composição

É importante perceber que, para obter as informações necessárias para as etapas de simulação e validação do modelo, são necessários cálculos adicionais para a obtenção das composições na saída da seção de reação, uma vez que essas informações não estão disponíveis. As hipóteses e as estratégias utilizadas para obtenção dessas variáveis são apresentadas a seguir.

3.5.4 Obtenção das Variáveis de Interesse

A partir das informações das correntes 1 e 3, é possível obter as informações da corrente de entrada da seção de reação, sendo a vazão mássica e a composição obtidas através de balanço de massa e os dados de temperatura e pressão as medições feitas na corrente 5.

Para a obtenção da composição da corrente 6 (saída da seção de reação), faz-se necessário resolver o balanço material da planta toda, pois encontram-se disponíveis as informações de composição e vazão nas entradas e saídas do processo. Para isso, é considerado apenas o balanço estacionário da planta, desconsiderando os termos de acúmulo.

Balanço de massa global:

$$F_w^{(1)} + F_w^{(3)} = F_w^{(7)} + F_w^{(8)} \quad (3.108)$$

Balanço de massa por componente:

$$F_w^{(1)} w_i^{(1)} + F_w^{(3)} w_i^{(3)} = F_w^{(7)} w_i^{(7)} + F_w^{(8)} w_i^{(8)} \quad (3.109)$$

Em que $F_w^{(n)}$ representa a vazão mássica da corrente n e $w_i^{(n)}$ é a fração mássica da espécie i na corrente n .

Balanço de massa antes da Seção de Reação:

$$F_w^{(1)} + F_w^{(3)} = F_w^{(5)} \quad (3.110)$$

Balanço de Massa por Componente:

$$F_w^{(1)} w_i^{(1)} + F_w^{(3)} w_i^{(3)} = F_w^{(5)} w_i^{(5)} \quad (3.111)$$

Assim, calcula-se a composição na entrada do reator (corrente 5):

$$w_i^{(5)} = \frac{F_w^{(1)} w_i^{(1)} + F_w^{(3)} w_i^{(3)}}{F_w^{(1)} + F_w^{(3)}} \quad (3.112)$$

O balanço de massa na seção de separação permite escrever:

$$F_w^{(6)} = F_w^{(7)} + F_w^{(8)} \quad (3.113)$$

$$F_w^{(6)} w_i^{(6)} = F_w^{(7)} w_i^{(7)} + F_w^{(8)} w_i^{(8)} \quad (3.114)$$

Sendo possível obter a composição na saída do reator (corrente 6):

$$w_i^{(6)} = \frac{F_w^{(7)} w_i^{(7)} + F_w^{(8)} w_i^{(8)}}{F_w^{(6)}} \quad (3.115)$$

Além disso, na seção de reação, pode-se escrever, como consequência da hipótese de quase estado estacionário:

$$F_w^{(5)} = F_w^{(6)} = F_w^{(1)} + F_w^{(3)} \quad (3.116)$$

Portanto:

$$w_i^{(6)} = \frac{F_w^{(7)} w_i^{(7)} + F_w^{(8)} w_i^{(8)}}{F_w^{(1)} + F_w^{(3)}} \quad (3.117)$$

Assim, através das equações de balanço de massa, Equações 3.112 e 3.117, é possível determinar as composições na entrada e saída do reator, que são variáveis de interesse.

3.5.5 Rotina para o Tratamento Estatístico dos Dados

Com o objetivo de realizar o tratamento dos dados industriais, foi implementada uma rotina computacional para automatizar e facilitar o processo. A sequência de etapas realizadas pelo algoritmo pode ser visualizada na Figura 3.4.

Basicamente, o conjunto de dados da planta industrial são importados por uma sub-rotina de importação de dados, armazenando-os na forma de uma matriz de dimensão (número de amostragens) x (número de variáveis). Essa matriz consiste de todas as medições durante todo o tempo de campanha, podendo conter valores sem significado físico, como mensagens de erro, que podem decorrer de diversos fatores, como problemas com os medidores e/ou perda de conexão entre o processo e o sistema de aquisição de dados, necessitando, portanto, de serem removidos. Assim, criou-se uma sub-rotina para realizar a remoção de dados que não são números, representados pelo acrônimo NaN (do inglês, *not a number*), gerando uma nova matriz, contendo apenas valores medidos.

Posteriormente, é necessário verificar se a planta estava operando ou não, pois os momentos de planta parada não são de interesse. Para tal verificação, faz-se necessário um critério, que, no presente trabalho, verifica a temperatura da saída do forno (corrente 5). Caso a temperatura esteja acima de um valor de referência, assume-se que a planta estava em operação. De fato, quando a planta está parada, o valor da temperatura medida na corrente 5 é próxima ao valor da temperatura ambiente, muito inferior ao valor de operação da planta. A saída dessa sub-rotina é uma matriz que tem dimensão (número de amostragens efetivas) x (número de

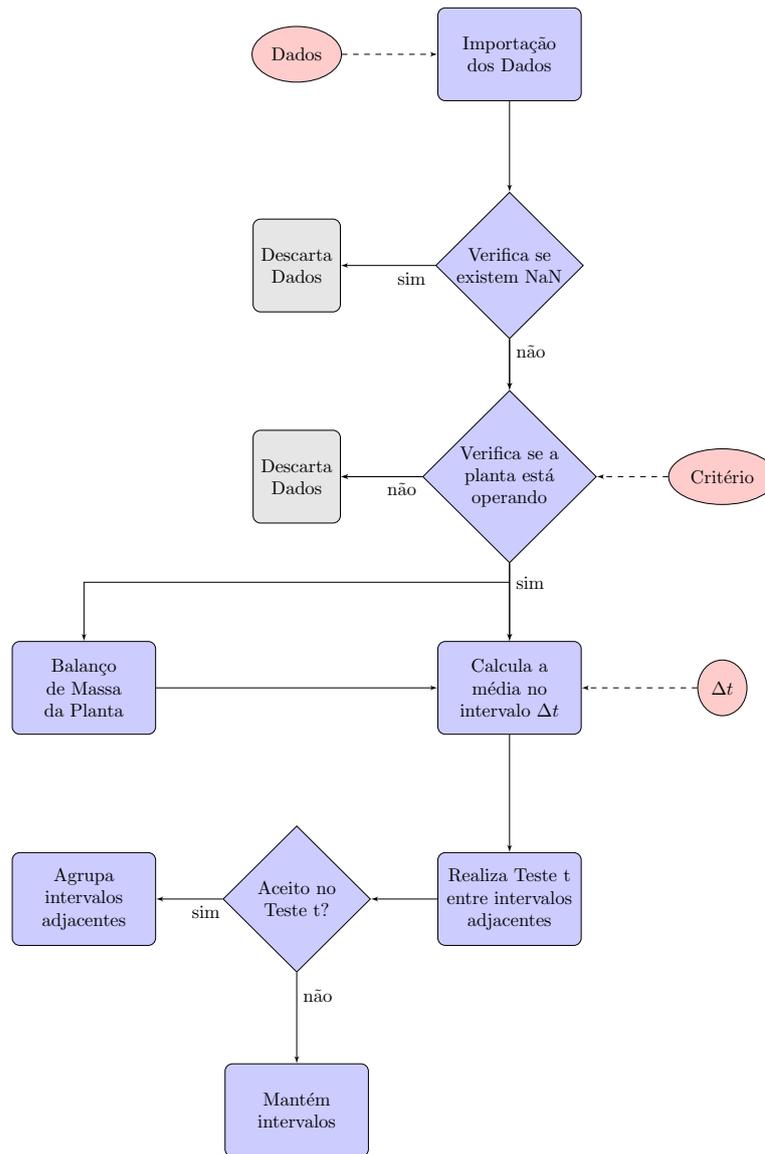


Figura 3.4: Rotina para tratamento dos dados de processo.

variáveis), que contém as informações das variáveis medidas apenas no “tempo de campanha efetivo”, considerado como sendo o tempo em que a planta operou e há medições efetivas do processo.

Nessa nova matriz, as variáveis que são utilizadas para realizar o cálculo do balanço de massa da planta, de acordo com as Equações 3.112 e 3.117 servem como entrada para uma sub-rotina que realiza o balanço de massa da planta, dando origem a novas variáveis, como as composições de entrada e saída do reator, por exemplo. As variáveis previamente definidas e as novas variáveis são alimentadas a uma sub-rotina que realiza a filtragem dos dados, com o objetivo da eliminação parcial dos ruídos de medição. Foi adotado um filtro do tipo média móvel, com janela de tempo Δt . Os dados filtrados são armazenados em uma nova matriz, que é a entrada de uma sub-rotina que realiza o Teste t entre os intervalos de janela de tempo Δt , a

fim de comparar os valores médios dos intervalos e verificar se há a possibilidade de agrupá-los, por serem semelhantes sob o ponto de vista estatístico. Caso o Teste t avalie que os intervalos são semelhantes, esses intervalos são agrupados e calcula-se a média deste novo intervalo, assim como o desvio-padrão em relação à nova média. Do contrário, os intervalos originais são mantidos.

Os dados tratados foram utilizados posteriormente para a estimação de parâmetros e a validação do modelo do reator, assim como o modelo de desativação. Destaca-se que a caracterização estatística das variáveis é uma etapa fundamental para a realização do procedimento de estimação de parâmetros. Inclusive, os pesos da função objetivo, que é apresentada em sequência, estão relacionados com o desvio-padrão das variáveis medidas.

3.6 Estimação de Parâmetros

Na presente seção, são apresentadas as estratégias utilizadas para realizar a estimação de parâmetros dos modelos propostos, que incluem os parâmetros cinéticos, relativos às taxas das reações consideradas, e os parâmetros relacionados ao modelo da desativação catalítica.

Inicialmente, é importante ressaltar que o problema de estimação foi dividido em duas partes. A primeira é relativa à estimação dos parâmetros cinéticos e geométricos dos reatores, que foi realizada em condições estacionárias, considerando uma pequena janela do tempo de campanha. A segunda parte do problema de estimação constitui-se da utilização do modelo dinâmico, considerando-se todo o tempo de campanha do processo, a fim de que os parâmetros da desativação catalítica fossem determinados. A metodologia utilizada em cada um dos problemas de estimação é abordada nas Seções 3.6.2 e 3.6.3, respectivamente.

3.6.1 Definição do Problema de Estimação de Parâmetros

A estimação de parâmetros consiste na utilização de um modelo, de forma que os parâmetros sejam variados até que as predições do modelo passem o mais próximo dos dados experimentais, respeitadas as incertezas de medição. De fato, o objetivo é inferir os valores dos parâmetros desconhecidos, a partir de uma comparação entre os dados experimentais e os dados preditos por um modelo disponível, que são influenciados pelo valor dos parâmetros.

Da definição acima, é possível perceber que, antes da formulação de um problema de estimação de parâmetros, são necessários três itens fundamentais:

- O conhecimento de quais parâmetros deseja-se estimar;

∞ O modelo do processo em questão;

∞ Dados experimentais.

Com esses três itens, pode-se dar início à formulação do problema de estimação. De fato, o cerne do problema está na definição de como serão comparados os dados experimentais e os dados preditos pelo modelo, ou seja, uma métrica. Após a definição da métrica, essa será utilizada como função objetivo, em um problema de minimização, de forma que as predições do modelo passem “o mais próximo possível” dos dados experimentais.

Uma das formas de obter uma função objetivo é através do uso de ferramentas estatísticas, tais como o Método da Máxima Verossimilhança. Para a utilização deste método, deve-se conhecer a distribuição de probabilidade dos erros dos dados experimentais. Quando considera-se que os erros experimentais são distribuídos de acordo com curva normal de probabilidade, tem-se:

$$p(\boldsymbol{\epsilon}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^k |\mathbf{V}_\epsilon|}} \exp\left(-\frac{1}{2} \boldsymbol{\epsilon}^T \mathbf{V}_\epsilon^{-1} \boldsymbol{\epsilon}\right) \quad (3.118)$$

Sendo \mathbf{V}_ϵ a Matriz de Covariância e $\boldsymbol{\epsilon}$ erro, sendo calculado como:

$$\boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{y}_{\text{exp}} - \mathbf{y}_m(\boldsymbol{\alpha}) \quad (3.119)$$

Em que \mathbf{y}_{exp} representa um vetor de dados experimentais e $\mathbf{y}_m(\boldsymbol{\alpha})$ um vetor contendo as predições do modelo calculadas com o valor dos parâmetros a serem estimados $\boldsymbol{\alpha}$.

É interessante notar que, ao maximizar a distribuição de probabilidades apresentada na Equação 3.118, tem-se, de fato, o equivalente ao seguinte problema de minimização:

$$\min_{\boldsymbol{\alpha}} \boldsymbol{\epsilon}^T \mathbf{V}_\epsilon^{-1} \boldsymbol{\epsilon} \quad (3.120)$$

Se for adicionada a hipótese de que todos os erros experimentais são independentes, ou seja, a matriz de covariância é diagonal, é possível chegar na Função Objetivo de Mínimos Quadrados Ponderados.

$$\min_{\boldsymbol{\alpha}} \sum_{i=1}^{\text{NE}} \sum_{j=1}^{\text{NY}} \frac{\epsilon_{i,j}^2}{\sigma_{i,j}^2} = \min_{\boldsymbol{\alpha}} \sum_{i=1}^{\text{NE}} \sum_{j=1}^{\text{NY}} \frac{(y_{i,j}^{\text{exp}} - y_{i,j}^m)^2}{\sigma_{i,j}^2} \quad (3.121)$$

Se, além da hipótese de que todos os erros são independentes, for feita a hipótese de que os erros são todos iguais, então, chega-se à Função Objetivo de Mínimos

Quadrados.

$$\min_{\alpha} \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} (y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^m)^2 \quad (3.122)$$

Além da distribuição normal, outras distribuições são comumente adotadas. Por exemplo, a Equação 3.123 apresenta a distribuição de erros do tipo exponencial, também chamada de Distribuição de Laplace ou exponencial dupla.

$$p(\epsilon) = \frac{1}{2b} \exp\left(-\frac{|\epsilon|}{b}\right) \quad (3.123)$$

Pelo Método da Máxima Verossimilhança, é possível mostrar que a função objetivo que é obtida quando adotada a distribuição exponencial de erros é o somatório dos erros absolutos, também denominada de função norma 1.

$$\min_{\alpha} \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{|y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^m|}{b_{i,j}} \quad (3.124)$$

Em analogia à distribuição normal, o parâmetro b estaria para o desvio-padrão, que é, de fato, um fator de escala. De maneira geral, poderia se escrever a função objetivo em termos de pesos ($w_{i,j}$).

$$\min_{\alpha} \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} w_{i,j} |y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^m| \quad (3.125)$$

3.6.2 Estimação de Parâmetros do Modelo Estacionário

No problema de estimação de parâmetros do modelo estacionário, foi feita a estimação dos seguintes parâmetros:

1. Fatores pré-exponenciais das reações (k_{0j}) e nos valores das energias de ativação de cada reação (E_{aj});
2. Fatores de correção para cada leito, que foram nomeados de $f_{pM}^{(k)}$ e $f_{pT}^{(k)}$, representando os fatores de correção mássico e térmico de cada reator k ;
3. Porosidade de cada leito catalítico, sendo denominada de $\epsilon^{(k)}$ a porosidade do leito k ;
4. Parâmetros $\lambda^{(k)}$, $\zeta^{(k)}$ e $\kappa^{(k)}$, relativos ao perfil de atividade catalítica em cada reator k .

Portanto, para todo o sistema considerado, um total de $10 + 6 \times n$ parâmetros foram estimados, em que n é número de reatores.

Os dados experimentais necessários para estimação de parâmetros são provenientes dos dados de planta de uma planta industrial. Para obtenção dos dados utilizados na estimação de parâmetros, os períodos escolhidos para análise atenderam aos seguintes critérios:

- ☞ A vazão mássica na saída da seção de reação deve ser aproximadamente constante em certa faixa estabelecida.
- ☞ A média da temperatura na saída da seção de reação deve ser aproximadamente constante em certa faixa estabelecida.
- ☞ A pressão total na saída da seção de reação deve ser aproximadamente constante em certa faixa estabelecida.
- ☞ Todas as variáveis mensuradas (temperatura, pressão, vazão e composição) devem possuir dados experimentais nas faixas escolhidas.
- ☞ Os primeiros períodos que atenderem aos critérios anteriores devem ser usados, com o objetivo de buscar períodos mais próximos ao início do tempo de campanha.

Com o uso da rotina desenvolvida para o tratamento estatístico dos dados, que foi ilustrada na Figura 3.4, foram identificados três períodos que atenderam aos critérios estabelecidos. Esses períodos foram denominados de Períodos 1, 2 e 3, em ordem cronológica. Além disso, a vazão de etanol total é distinta em cada um dos períodos, correspondendo às condições de vazão alta, baixa e moderada, respectivamente, quando comparados à vazão nominal do processo.

Para cada período, os dados utilizados consistem das medições de temperatura nos termopares nas diferentes posições axiais de cada um dos reatores e da composição na saída da seção de reação, totalizando $6 + 8 \times n$ medições disponíveis, 7 dados de composição e o restante ($8 \times n - 1$) dados relativos aos perfis de temperatura.

Ressalta-se que a estimação de parâmetros foi feita com as condições operacionais do Período 3, uma vez que esse é o período próximo à condição nominal do processo. Assim, as condições operacionais dos Períodos 1 e 2 (vazão alta e baixa, respectivamente) foram utilizadas para a validação do modelo, a fim de verificar se os parâmetros estimados podem ser utilizados em condições operacionais distintas da de estimação.

Assim, tem-se como objetivo um modelo que consiga prever a composição na saída do reator, assim como o perfil de temperatura. Dessa forma, é possível escrever a função objetivo em termos de duas contribuições: uma relativa às medições dos

termopares e outra relativa à composição na saída do reator. A função objetivo é apresentada de acordo com a Equação 3.126.

$$F_{obj}(\boldsymbol{\alpha}) = \underbrace{\sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^{NT(k)} w_{T_{i,k}} |\theta_{i,k}^{exp} - \theta_{i,k}^m|}_{\text{Estimação do Perfil de Temperatura}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n_C} w_{C_i} |z_i^{exp} - z_i^m|}_{\text{Estimação da Composição na Saída}} \quad (3.126)$$

É interessante perceber que, na Equação 3.126, foi utilizada a função objetivo em termos da soma dos desvios absolutos, embora tenha-se considerado distribuição normal dos erros, o que levaria à função de mínimos quadrados ponderados, pelo Método da Máxima Verossimilhança. Entretanto, justifica-se tal formulação em função das diferentes ordens de grandeza do problema em questão, entre a temperatura adimensional (θ) e as frações molares (z_i), em que alguns componentes apresentam ordem de grandeza muito distintas, variando de 10^{-5} a 10^{-1} , sendo que o somatório das frações molares deve ser igual a unidade. Uma vez que a comparação é feita em termos de fração molar e não concentração e o adimensionamento foi feito em relação à concentração, justifica-se a existência das diferentes ordens de grandeza.

Dessa forma, é preferível a utilização da função objetivo norma 1, que beneficia desvios pequenos, enquanto a quadrática privilegia desvios grandes.

O modelo apresentado previamente na Seção 3.2 é um sistema de equações diferenciais parciais, consistindo em um modelo com elevado número de equações e tempo computacional elevado, o que pode tornar a etapa de estimação muito custosa, pois, a cada avaliação da função objetivo, é necessário uma integração numérica de todo o sistema de equações. Por esse motivo, algumas simplificações no modelo original do reator foram adotadas, a fim de diminuir o tempo na estimação de parâmetros, podendo-se destacar as seguintes hipóteses simplificadoras:

- ☞ Considera-se o modelo estacionário, uma vez que assume-se que a planta está em condições estacionárias;
- ☞ Os termos difusivos são desprezados;

Com essas duas hipóteses, o sistema de equações diferenciais parciais passa a ser um sistema de equações algébrico-diferenciais de índice 1, podendo ser resolvido com rotinas numéricas adequadas. O sistema de equações é apresentado de acordo com as Equações 3.127 a 3.135.

Balanco de massa global:

$$\frac{d(\rho_M v_z)}{dz} = 0 \quad (3.127)$$

Balço de massa por componente ($i = 1, \dots, n_C - 1$):

$$\frac{d(v_z C_i)}{dz} = f_{pM}^{(k)} \sum_{j=1}^{NR} \nu_{i,j} a_0^{(k)} R_j \quad (3.128)$$

Restriço algebrica

$$\sum_{i=1}^{n_C} z_i = 1 \quad (3.129)$$

Balço de energia:

$$\rho_M \hat{C}_{p,M} v_z \frac{dT}{dz} = f_{pM}^{(k)} f_{pT}^{(k)} \sum_{j=1}^{NR} -\Delta H_j a_0^{(k)} R_j + v_z \frac{dP}{dz} \quad (3.130)$$

Balço de momentum:

$$\begin{aligned} \rho_M v_z \frac{dv}{dz} = & -\frac{dP}{dz} - 150 \frac{(1 - \varepsilon^{(k)})^2}{\varepsilon^{(k)3}} \left(\frac{\mu_M v_z}{D_p^2} \right) + \\ & - \frac{7}{4} \frac{(1 - \varepsilon^{(k)})}{\varepsilon^{(k)3}} \frac{\rho_M v_z^2}{D_p} + \rho_M g \end{aligned} \quad (3.131)$$

Para a soluço do sistema algebrico-diferencial apresentado, sã necessrias tambem condiçoes iniciais, que sã:

Concentraço:

$$C_i(0) = C_{i,f} \quad (3.132)$$

Temperatura:

$$T(0) = T_f \quad (3.133)$$

Velocidade:

$$v_z(0) = v_f \quad (3.134)$$

Pressão:

$$P_z(0) = P_f \quad (3.135)$$

Em que $C_{i,f}$, T_f , v_f e P_f correspondem às condiçoes de alimentaço do processo, na posicao $z = 0$.

A implementação do modelo foi feita no software MATLAB[®] v.7.6, sendo o sistema de equações algébrico-diferenciais resolvidos pela rotina DASSLC (SECCHI, 2007). A estimação de parâmetros também foi realizada no MATLAB, usando o método de otimização determinístico Nelder-Mead (NELDER e MEAD, 1965), também conhecido como o Método dos Poliedros Flexíveis, que consiste em um método sem derivada.

3.6.3 Estimação de Parâmetros do Modelo Dinâmico

Para o problema de estimação do modelo dinâmico, foi utilizado o modelo completo, constituído do sistema de equações diferenciais parciais apresentados na seção 3.2, incluindo o modelo proposto para a desativação catalítica. Os parâmetros estimados previamente para o modelo estacionário foram utilizados no modelo completo, sendo apenas os parâmetros da desativação catalítica estimados nesta etapa. Assim, os seguintes parâmetros foram estimados:

1. O fator pré-exponencial ($k_{d,0}$) e a energia de ativação ($E_{a,d}$) da desativação catalítica.
2. O fator pré-exponencial ($k_{w,0}$) e a energia de ativação ($E_{a,w}$) da função de atenuação da água.

No problema de estimação do modelo estacionário, foi considerado um sistema constituído de n reatores. Entretanto, para a estimação do modelo dinâmico, foi utilizado apenas um reator.

Como o efeito da desativação catalítica é intrinsecamente dinâmico, são necessários os valores das variáveis de entrada do reator durante todo o tempo analisado. Assim, o tempo total considerado foi dividido em subintervalos, dentro dos quais foram calculadas as médias das variáveis de entrada do processo, assim como das medições dos termopares do reator.

Destaca-se que o tempo total analisado corresponde ao fim do Período 3 até o final do tempo de campanha do leito catalítico em questão, ou seja, períodos anteriores ao Período 3 não foram considerados nesta análise. Do ponto de vista da desativação catalítica, a condição inicial do problema dinâmico é dada pelo perfil de atividade estimado previamente.

A função objetivo adotada para este problema foi a mínimos quadrados ponderados, em que é feita a comparação dos valores de temperatura nas posições axiais dos termopares preditos pelo modelo e o valor experimental, em cada um dos tempos de amostragem considerados, que correspondem aos subintervalos mencionados

anteriormente. Assim, a função objetivo é escrita como sendo:

$$F_{obj}(\boldsymbol{\alpha}) = \sum_{k=1}^{N_{\text{intervalos}}} \sum_{i=1}^{NT} w_{T_{i,k}} (\theta_{i,k}^{exp} - \theta_{i,k}^m)^2 \quad (3.136)$$

O problema de estimação foi resolvido através da integração entre o simulador de processos EMSO (SOARES e SECCHI, 2003) e o software MATLAB[®] v.7.6. As rotinas de otimização e a avaliação da função objetivo foram realizadas no MATLAB, que realiza a comunicação com o EMSO, a fim de realizar a resolução do sistema de equações diferenciais e obter os valores das variáveis de interesse para o cálculo da função objetivo. Da mesma forma que no problema estacionário, o algoritmo de otimização adotado foi o Nelder-Mead (NELDER e MEAD, 1965). Para a discretização da variável espacial, foi utilizado apenas o método da colocação ortogonal em elementos finitos, em função do menor tempo computacional e maior acurácia, como é discutido posteriormente.

3.6.4 Determinação do Intervalo de Confiança dos Parâmetros

Uma das formas de se obter o intervalo de confiança dos parâmetros é através da amostragem em uma região paramétrica definida. Realizando-se as perturbações nos parâmetros, é possível calcular a variância de predição, definida na Equação 3.137.

$$\hat{\sigma}_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} (y_{i,j}^{exp} - y_{i,j}^m)^2}{NP - NE} \quad (3.137)$$

Quando a função objetivo de mínimos quadrados é utilizada, o numerador da Equação 3.137 torna-se o próprio valor da função objetivo e a região de confiança dos parâmetros pode ser determinada através da comparação das variâncias preditas e experimentais pelo Teste F. Já nos casos em que a função objetivo utilizada é a de mínimos quadrados ponderados, a região de confiança dos parâmetros pode ser avaliada através do Teste do χ^2 . Entretanto, de acordo com PINTO e SCHWAAB (2007), destaca-se que, para modelos não lineares, recomenda-se o Teste F calculado de acordo com a Equação 3.138, já que neste caso, a região de confiança não estaria restrita a uma hiperelipse no espaço.

$$S(\boldsymbol{\alpha}) \leq S(\hat{\boldsymbol{\alpha}}) \left[1 + \frac{NP}{N-NP} F_{NP, N-NP}^p \right] \quad (3.138)$$

sendo $(\boldsymbol{\alpha})$ o vetor de parâmetros.

Para o problema de estimação de parâmetros do modelo estacionário, embora a função objetivo utilizada não tenha sido a da soma ponderada dos desvios quadráticos, calculou-se a variância de predição e realizou-se a comparação através do Teste F, de acordo com a Equação 3.138, adotando-se um nível de confiabilidade de 95%.

A Equação 3.138 apresenta o Teste F realizado, em que $S(\boldsymbol{\alpha})$ representa as amostras da variância de predição, $S(\hat{\boldsymbol{\alpha}})$ representa o valor da variância de predição calculada com os parâmetros estimados, NP representa o número de parâmetros, N representa o produto do número de experimentos pelo número de variáveis (NE NY) e $F_{NP, N-NP}^p$ representa o valor da distribuição F com nível de confiança p e graus de liberdade NP e N-NP.

No caso do problema de estimação de parâmetros do modelo dinâmico, o Teste F apresentado na Equação 3.138 é realizado substituindo-se o valor de $S(\boldsymbol{\alpha})$ por $F_{obj}(\boldsymbol{\alpha})$, que corresponde à função objetivo de mínimos quadrados ponderados.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Parâmetros do Processo

Para que seja possível a realização das etapas de simulação e estimação de parâmetros do processo, são necessários diversos parâmetros. Seguindo as diretrizes da política de confidencialidade dos dados industriais, todos os resultados são apresentados em termos de variáveis adimensionais. Da mesma forma, muitos parâmetros podem ser agrupados em termos de números adimensionais, conforme foi apresentado na Seção 3.2.4. Esses números são apresentados a seguir e são suficientes para a realização das simulações que foram feitas no presente trabalho.

4.1.1 Dados Termodinâmicos

A Tabela 4.1 contém os parâmetros termodinâmicos necessários para os cálculos realizados nas simulações. Como principal base de dados, utilizou-se a referência POLING *et al.* (2000).

Tabela 4.1: Parâmetros termodinâmicos utilizados na simulação do processo.

Parâmetro	Descrição	Unidade	Etanol	Eteno	Água	Éter Etilico	Acetaldeído	Hidrogênio	Butenos
M_M	Massa Molar	g/mol	46,0644	28,05366	18,01528	74,1216	44,05256	2,01588	56,10632
α_i	Primeiro Coeficiente do Calor Específico	$J/(mol K)$	9,014	3,806	0,3224	21,42	7,71	34,74	3,3181
β_i	Segundo Coeficiente do Calor Específico	$J/(mol K^2)$	2,141E-01	1,566E-01	1,924E-01	3,359E-1	1,820E-01	3,067E-01	2,953E-01
γ_i	Terceiro Coeficiente do Calor Específico	$J/(mol K^3)$	-8,390E-05	-8,348E-05	1,055E-05	-1,035E-04	-1,000E-04	-6,418E-05	-1,287E-04
δ_i	Quarto Coeficiente do Calor Específico	$J/(mol K^4)$	1,373E-09	1,755E-08	-3,596E-09	-9,357E-09	2,380E-08	5,753E-08	1,589E-08
ΔH_f^{298}	Entalpia Molar de Formação da Espécie	J/mol	-167910	68000	-241765	-252088	-166244	0	-4481
ΔG_f^{298}	Energia de Gibbs Molar de Formação da Espécie	J/mol	-234811	52403	-228600	-120700	-129000	0	63781
μ_i	Viscosidade Dinâmica da Espécie	Pa/s	1,96E-05	1,51E-05	2,59E-05	1,76E-05	2,11E-03	6,99E-05	1,68E-05

4.1.2 Números Adimensionais

Na Tabela 4.2, encontram-se os valores dos números adimensionais relevantes para a simulação do processo, definidos previamente na Seção 3.2.4.

Uma vez que o número de Damköhler (Da_j) e a temperatura adiabática adimensional (β_j) são dependentes da temperatura adimensional (θ), definem-se dois grupamentos adimensionais, independentes do valor da temperatura:

$$Da_j^* = \frac{L}{v_{ref}} k_{D,j} T_{ref}^{OD} \rho_{cat} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} C_{ref}^{OD-1} \quad (4.1)$$

$$\beta_j^* = \frac{C_{ref}}{\rho_{ref} \hat{C}_{p,ref} T_{ref}} \quad (4.2)$$

De tal forma que o número de Damköhler pode ser recuperado através da seguinte relação:

$$Da_j = Da_j^* \theta^{OD} \exp\left(-\frac{\gamma_j}{\theta}\right) \quad (4.3)$$

Analogamente, para a temperatura adiabática adimensional:

$$\beta_j = -\Delta H_j \beta_j^* \quad (4.4)$$

Tabela 4.2: Valores dos números adimensionais.

Número Adimensional	Reator A	Reator B
Fr $\times 10^3$	7.972	6.130
Eu $\times 10^{-5}$	7.702	7.702
BK $\times 10^{-3}$	3.211	2.421
BP $\times 10^{-4}$	1.762	1.464
$\gamma_1 \times 10^{-1}$	2.297	2.297
$\gamma_2 \times 10^{-1}$	3.011	3.011
$\gamma_3 \times 10^{-1}$	1.563	1.563
$\gamma_4 \times 10^{-1}$	1.017	1.017
$\gamma_5 \times 10^{-1}$	1.740	1.740
$\beta^* \times 10^5$	6.940	6.940
$Da_1^* \times 10^{-2}$	2.308	2.423
$Da_2^* \times 10^1$	1.769	1.857
$Da_3^* \times 10^1$	2.124	2.229
$Da_4^* \times 10^3$	2.862	3.004
$Da_5^* \times 10^1$	3.078	3.231

4.2 Teste de Convergência de Malha

A fim de se obter uma solução aproximada do sistema de equações diferenciais parciais, o sistema foi discretizado por dois métodos diferentes: diferenças finitas e colocação ortogonal em elementos finitos.

É evidente que a solução numérica do sistema está sujeita a erros, entre eles os erros de truncamento, erro de arredondamento e o erro herdado. No que diz respeito aos métodos de discretização, o erro de truncamento é de extrema importância e deve ser controlado através do refinamento da malha utilizada na solução do problema. Malhas grosseiras, com poucos pontos de discretização, estão sujeitas a maiores erros de truncamento. Para isso, é feito o refinamento da malha até que a solução não difira de uma solução previamente obtida com uma menor quantidade de pontos na malha.

É importante perceber que quando diz-se “diferir”, busca-se, de fato, uma métrica que seja capaz de comparar as soluções quantitativamente.

No presente trabalho, a fim de realizar uma comparação justa entre as variáveis, foi feita a normalização de todas as variáveis entre 0 e 1, para que todas tenham a mesma ordem de grandeza. Tal procedimento foi realizado devido à natureza do problema físico em questão, que envolve variáveis com ordens de grandeza distintas como, por exemplo, entre a temperatura e as concentrações das espécies. Assim, seja ψ^N uma das variáveis de estado do sistema de equações diferenciais parciais, cuja solução foi obtida com uma malha de tamanho N . A normalização é feita de acordo com a Equação 4.5.

$$\psi_{norm}^N(z) = \frac{\psi^N(z) - \psi_{min}^N}{\psi_{max}^N - \psi_{min}^N} \quad (4.5)$$

Em que ψ_{max}^N e ψ_{min}^N representam os valores máximo e mínimo da variável de estado analisada, respectivamente.

A métrica escolhida para realizar a comparação entre as soluções obtidas com diferentes tamanhos de malha, independente do método numérico de discretização em questão, foi a norma infinita $\|\psi_{norm}^N(z)\|_\infty$, que foi definida de acordo com a Equação 4.6.

$$\text{Erro}(\psi_{norm}) = \|\text{Erro}\|_\infty = \max(\psi_{norm}^N(z) - \psi_{norm}^{N_{ref}}(z)) \quad (4.6)$$

Em que N_{ref} é número de pontos de discretização utilizados em uma malha de referência, considerada como a melhor solução, ou seja, a malha mais refinada.

A justificativa de escolher a norma infinita como critério de comparação é justificada pelo fato de que estabelecido um erro aceitável, todas as variáveis terão erro

menor ou igual a esse valor, pois esse é o erro máximo encontrado para a malha em questão, com N pontos de discretização.

4.2.1 Solução Obtida Através de Diferenças Finitas

No caso da utilização do método das diferenças finitas, foram testadas malhas de 50, 100, 200 e 400 pontos de discretização. Além disso, foram implementadas fórmulas de discretização de segunda e quarta ordens (fórmulas centradas), que foram nomeadas como MDF2 e MDF4, respectivamente. A solução de referência foi considerada como sendo a obtida através da utilização de uma malha com 400 pontos de discretização e fórmulas de 4^a ordem (MDF4).

A estratégia de refinamento da malha adotada foi a de dobrar o número de pontos de discretização, o que garante a existência de pontos coincidentes entre as malhas, que são então comparados. Os resultados das comparações entre as soluções obtidas com o método das diferenças finitas estão contidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Teste de malha: valores dos erros em função da discretização.

Erro nas variáveis	50 pontos		100 pontos		200 pontos		400 pontos
	MDF2	MDF4	MDF2	MDF4	MDF2	MDF4	MDF2
θ	0,0291	0,0302	0,0174	0,0121	0,011017	0,0035	0,0044
Π	0,0105	0,0100	0,0098	0,0095	0,009104	0,0090	0,0001
ϕ	0,0371	0,0282	0,0242	0,0129	0,013234	0,0044	0,0044
ω	0,0357	0,0270	0,0235	0,0130	0,013853	0,0048	0,0048
z_{etanol}	0,0248	0,0409	0,0151	0,0158	0,010158	0,0079	0,0039
z_{eteno}	0,0322	0,0297	0,0145	0,0113	0,008847	0,0027	0,0043
$z_{\text{água}}$	0,0732	0,0798	0,0775	0,0623	0,055253	0,0343	0,0183
$z_{\text{etoxietano}}$	0,8120	0,8120	0,6038	0,4175	0,296373	0,1557	0,0901
$z_{\text{acetaldeído}}$	0,0314	0,0464	0,0204	0,0191	0,006568	0,0059	0,0038
$z_{\text{hidrogênio}}$	0,0309	0,0461	0,0202	0,0190	0,006461	0,0058	0,0038
z_{Butenos}	0,0461	0,0420	0,0302	0,0222	0,012602	0,0088	0,0019
Erro Máximo ($\ Erro\ _{\infty}$)	0,8120	0,8120	0,6038	0,4175	0,2964	0,1557	0,0901
Número de Equações	5473	5473	10823	10823	21523	21523	42923
Tempo de CPU (s)	42,497	53,406	78,628	85,934	206,905	227,89	500,201

É possível perceber que, de acordo com a Tabela 4.3, a variável que apresenta o maior erro é a fração molar de éter etílico, para todas as malhas testadas, independente das fórmulas de discretização (MDF2 ou MDF4).

A Figura 4.1 contém os valores do logaritmo da norma infinita em função do número de pontos de discretização, mostrando que o erro absoluto está abaixo de 10^{-1} para todas as variáveis quando são utilizados 400 pontos de discretização. Entretanto, o tempo computacional é elevado quando utiliza-se essa malha refinada,

o que não convém quando tem-se como objetivo utilizar o modelo para aplicações de otimização, controle e estimação de parâmetros. Verifica-se também que o erro quando as fórmulas de quarta ordem (MDF4) são utilizadas é inferior ao erro obtido quando as fórmulas de segunda ordem são utilizadas (MDF2), o que era esperado, uma vez que as fórmulas apresentam ordem superior.

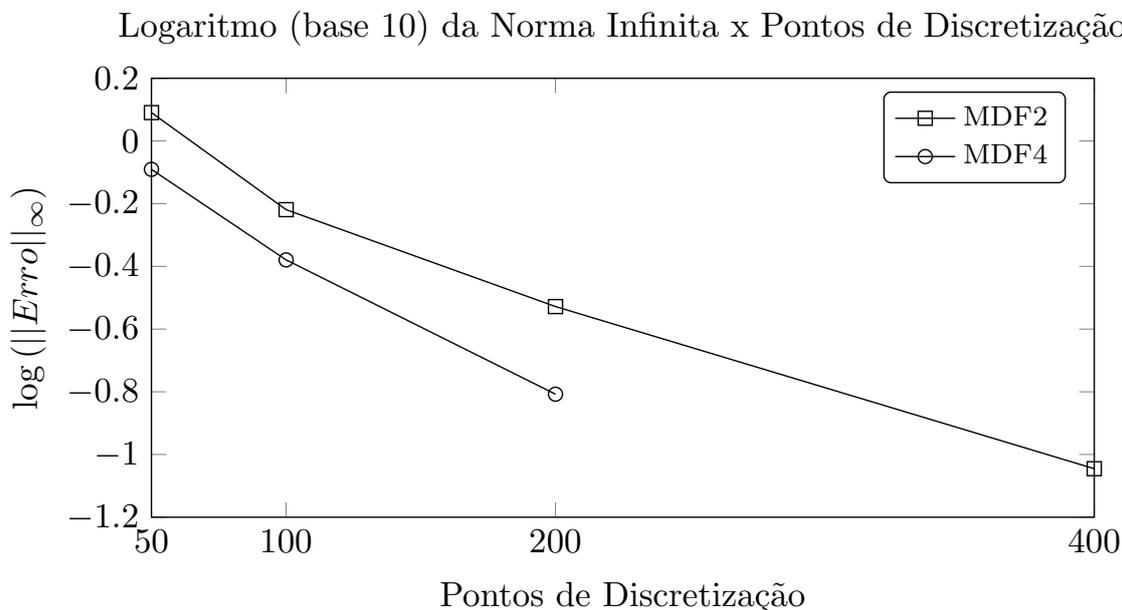


Figura 4.1: Logaritmo da norma infinita em função do número de pontos de discretização.

4.2.2 Solução Obtida Através da Colocação Ortogonal em Elementos Finitos

No caso do Método da colocação ortogonal em elementos finitos, a malha pode ser refinada de duas maneiras. Uma das possíveis formas é aumentando o grau do polinômio em cada um dos elementos, ou seja, variando o número de pontos nodais (np). Outra maneira é aumentando o número de elementos utilizados (ne). Neste trabalho, o número de pontos nodais (np) foi mantido fixo e considerado igual à 4, ou seja, em cada um dos elementos, a solução é aproximada por um polinômio de terceiro grau. Quando utilizava-se um polinômio de segundo grau, verificava-se que a solução tornava-se oscilatória, o que não é desejado. Assim, o refinamento da malha é feito apenas em função do número de elementos.

Além disso, novamente, em função da natureza do problema físico, por ser um reator adiabático e com reações endotérmicas, verificou-se que os maiores gradientes das variáveis de estado apresentam-se nos comprimentos iniciais do leito, o que leva à necessidade de um maior refinamento da malha nesta região. Uma possível

estratégia é utilizar uma malha com espaçamento exponencial, em que as fronteiras de cada um dos elementos pode ser calculada de acordo com a Equação 4.7.

$$\begin{aligned} x_1 &= 0 \\ x_i &= \gamma^{[(i-1)/ne-1]} \quad i = 2, \dots, ne+1 \end{aligned} \quad (4.7)$$

O parâmetro γ é um valor a ser ajustado conforme o refinamento desejado. Quanto maior o valor de γ , maior o número de elementos centrados na porção inicial do leito. No presente trabalho, utilizou-se $\gamma = 250$.

A Figura 4.2 contém os valores do logaritmo da norma infinita em função do número de elementos utilizados na malha, comparando a distribuição uniforme dos elementos e também a distribuição exponencial. É possível perceber que, para qualquer que seja o número de elementos, o erro associado à solução com distribuição uniforme é superior ao erro obtido quando a distribuição exponencial é utilizada, o que justifica, portanto, a estratégia de refinamento utilizada.

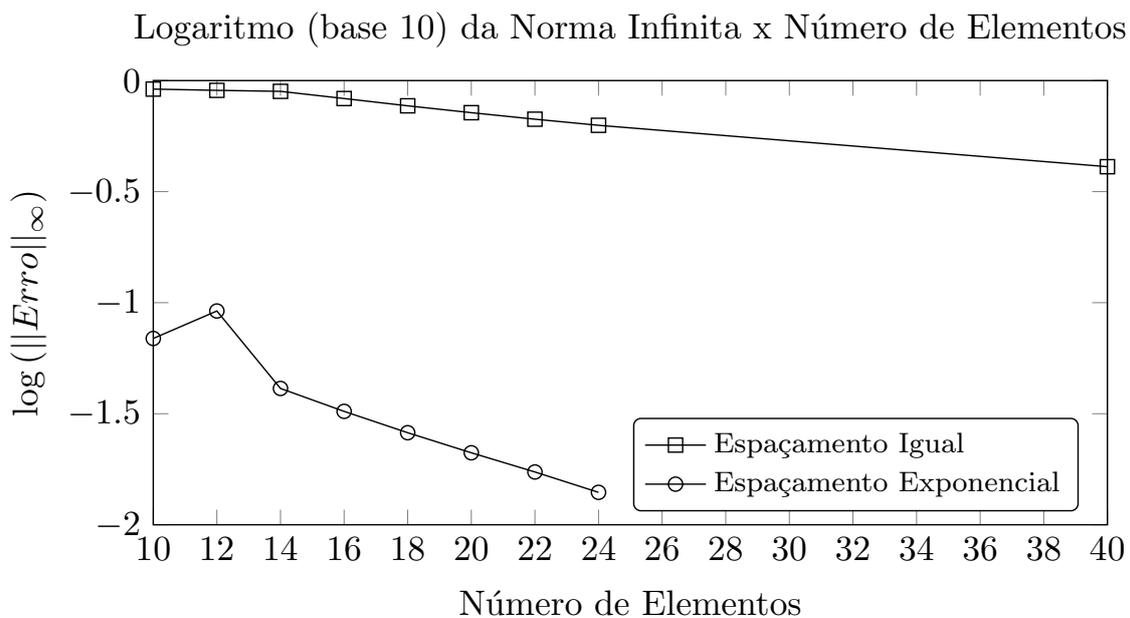


Figura 4.2: Logaritmo da norma infinita em função do número de pontos de discretização.

Novamente, a fração molar de éter etílico é a variável que apresenta o maior erro, conforme a Tabela 4.4, para todos os números de elementos utilizados, independente da forma em que os elementos foram espaçados (exponencial ou uniforme).

Quando a malha com distribuição exponencial é utilizada, independente do número de elementos, a ordem de grandeza do erro é abaixo de 10^{-1} , valor que foi obtido quando utilizou-se o método das diferenças finitas com 400 pontos de discretização. Além disso, o método da colocação ortogonal em elementos finitos apresentou tempo computacional cerca de doze vezes menor quando comparam-se

as malhas mais refinadas para cada um dos métodos.

Dessa forma, verifica-se que o Método da colocação ortogonal em elementos finitos apresenta vantagens em relação ao método das diferenças finitas, tanto na qualidade da solução numérica do problema quanto no custo computacional associado, sendo, portanto, o método de discretização escolhido.

A malha refinada escolhida foi a malha contendo 20 elementos de discretização, que apresentou um erro máximo inferior a 10^{-2} para toda as variáveis, exceto para o éter etílico, apresentando ainda um custo computacional relativamente pequeno.

Tabela 4.4: Teste de malha: valores dos erros em função da discretização.

Erro nas variáveis	10 Elementos		12 Elementos		14 Elementos		16 Elementos		18 Elementos		20 Elementos		22 Elementos		24 Elementos		40 Elementos
	Igual	Exp.	Igual														
θ	0,07992	0,00679	0,06474	0,05099	0,05550	0,00493	0,04946	0,00418	0,04428	0,00355	0,03978	0,00297	0,03585	0,00255	0,03238	0,00250	0,01525
Π	0,00073	0,00028	0,00047	0,00049	0,00045	0,00014	0,00043	0,00013	0,00040	0,00013	0,00039	0,00010	0,00037	0,00010	0,00035	0,00005	0,00023
ϕ	0,07424	0,00916	0,05964	0,04919	0,05100	0,00681	0,04401	0,00573	0,03819	0,00486	0,03332	0,00468	0,02920	0,00459	0,02566	0,00437	0,00964
ω	0,07931	0,00786	0,06395	0,05285	0,05340	0,00588	0,04659	0,00491	0,04082	0,00417	0,03591	0,00403	0,03168	0,00395	0,02802	0,00376	0,01089
z_{etanol}	0,09518	0,00719	0,08734	0,05644	0,08274	0,00413	0,07846	0,00324	0,07447	0,00258	0,07073	0,00208	0,06725	0,00168	0,06399	0,00144	0,04418
z_{eteno}	0,10386	0,00371	0,08502	0,05953	0,07060	0,00273	0,05929	0,00234	0,05152	0,00198	0,04799	0,00169	0,04477	0,00145	0,04182	0,00146	0,02523
$z_{\text{água}}$	0,19159	0,03234	0,18921	0,04273	0,18587	0,01910	0,18201	0,01510	0,17804	0,01217	0,17361	0,00984	0,16922	0,00795	0,16483	0,00640	0,13203
$z_{\text{etoxietano}}$	0,91560	0,06900	0,90371	0,09173	0,89441	0,04109	0,83028	0,03241	0,76986	0,02597	0,71691	0,02109	0,67011	0,01729	0,62905	0,01400	0,40950
$z_{\text{acetaldeido}}$	0,10615	0,00360	0,08652	0,04594	0,07910	0,00265	0,07393	0,00225	0,06908	0,00191	0,06458	0,00162	0,06041	0,00140	0,05652	0,00140	0,03411
$z_{\text{hidrogênio}}$	0,10614	0,00361	0,08652	0,04619	0,07867	0,00265	0,07354	0,00227	0,06871	0,00194	0,06424	0,00164	0,06008	0,00139	0,05622	0,00139	0,03394
z_{Butenos}	0,02989	0,01943	0,01919	0,02887	0,01253	0,01433	0,00827	0,01231	0,00553	0,01045	0,00482	0,00887	0,00481	0,00826	0,00470	0,00826	0,00434
Erro Máximo ($\ Erro\ _{\infty}$)	0,91560	0,06900	0,90371	0,09173	0,89441	0,04109	0,83028	0,03241	0,76986	0,02597	0,71691	0,02109	0,67011	0,01729	0,62905	0,01400	0,40950
Número de Equações	3944	3944	4704	4704	5465	5465	6224	6224	6984	6984	7744	7744	8504	8504	9264	9264	15344
Tempo de CPU (s)	10,8300	11,422	13,3750	15,807	14,8380	20,078	19,1770	24,313	54,3750	27,014	25,1820	31,576	24,4720	33,443	26,6680	40,441	38,6750

4.3 Estimação de Parâmetros: Modelo Estacionário

4.3.1 Intervalo de Confiança dos Parâmetros Estimados

Como estabelecido na Seção 3.5.1, a unidade industrial considerada no problema de estimação consiste em n reatores. Entretanto, são exibidos os resultados de apenas dois reatores, denominados de Reatores A e B, por questões de sigilo.

A Tabela 4.5 contém os valores dos parâmetros estimados, assim como os limites inferiores e superiores determinados a partir do Teste F, que representam o intervalo de confiança dos parâmetros.

Tabela 4.5: Parâmetros estimados e seus intervalos de confiança para o modelo estacionário no Período 3.

Parâmetro	Unidade	Limite Inferior	Valor Médio	Limite Superior
k_{01}	$m^3/(kg\ s\ K)$	4.265×10^5	5.579×10^5	$6,964 \times 10^5$
k_{02}	$m^6/(kg\ mol\ s\ K^2)$	3,630	4,815	5,929
k_{03}	$m^3/(kg\ s\ K)$	$2,540 \times 10^{-1}$	$3,335 \times 10^{-1}$	$4,057 \times 10^{-1}$
k_{04}	$m^3/(kg\ s\ K)$	$1,473 \times 10^{-5}$	$1,904 \times 10^{-5}$	$2,227 \times 10^{-5}$
k_{05}	$m^6/(kg\ mol\ s\ K^2)$	$1,902 \times 10^{-5}$	$2,523 \times 10^{-5}$	$3,033 \times 10^{-5}$
E_{a1}	J/mol	$1,051 \times 10^5$	$1,425 \times 10^5$	$1,491 \times 10^5$
E_{a2}	J/mol	$1,238 \times 10^5$	$1,868 \times 10^5$	$2,463 \times 10^5$
E_{a3}	J/mol	$7,441 \times 10^4$	$9,697 \times 10^4$	$1,280 \times 10^5$
E_{a4}	J/mol	$4,178 \times 10^4$	$6,308 \times 10^4$	$8,392 \times 10^4$
E_{a5}	J/mol	$9,152 \times 10^4$	$1,079 \times 10^5$	$1,400 \times 10^5$
$f_{pM}^{(A)}$	-	$3,003 \times 10^{-1}$	$3,899 \times 10^{-1}$	$4,205 \times 10^{-1}$
$f_{pM}^{(B)}$	-	2,064	2,632	3,196
$f_{pT}^{(A)}$	-	$4,070 \times 10^{-1}$	$4,650 \times 10^{-1}$	$5,711 \times 10^{-1}$
$f_{pT}^{(B)}$	-	$7,415 \times 10^{-1}$	$8,075 \times 10^{-1}$	$8,808 \times 10^{-1}$
$\varepsilon^{(A)}$	-	$3,438 \times 10^{-1}$	$4,287 \times 10^{-1}$	$4,834 \times 10^{-1}$
$\varepsilon^{(B)}$	-	$3,971 \times 10^{-1}$	$4,818 \times 10^{-1}$	$5,772 \times 10^{-1}$
$\lambda^{(A)}$	-	$1,337 \times 10^{-1}$	$1,677 \times 10^{-1}$	$2,065 \times 10^{-1}$
$\lambda^{(B)}$	-	$1,137 \times 10^{-1}$	$1,449 \times 10^{-1}$	$1,730 \times 10^{-1}$
$\zeta^{(A)}$	-	3,248	3,886	4,855
$\zeta^{(B)}$	-	1,698	2,070	2,558
$\kappa^{(A)}$	-	$2,664 \times 10^1$	$3,502 \times 10^1$	$4,371 \times 10^1$
$\kappa^{(B)}$	-	$1,544 \times 10^1$	$1,923 \times 10^1$	$2,375 \times 10^1$

É possível notar que os parâmetros estimados são significativos, uma vez que, para nenhum parâmetros, é aceitável o valor nulo no intervalo de confiança. De fato, a maior variação obtida em torno do valor médio do parâmetro é de 33%, verificado para a energia de ativação da Reação 2 (E_{a2}).

É importante notar que os fatores de correção do balanço de massa para o Reator B ($f_{pM}^{(B)}$) são maiores do que a unidade, embora esses parâmetros façam alusão aos fatores de efetividade, que só poderiam ser maiores do que a unidade

para reações exotérmicas. Entretanto, como existem incertezas relacionadas aos parâmetros geométricos e características do reator, os fatores de correção do balanço de massa também estariam exercendo a função de incorporar essas incertezas, justificando o valor acima da unidade.

A fim de aumentar a capacidade de predição do modelo, os fatores de correção dos balanços de massa e energia ($f_{pM}^{(k)}$ e $f_{pT}^{(k)}$) foram estimados nos Períodos 1 e 2, mantendo todos os outros parâmetros constantes e iguais aos valores obtidos previamente. Ao realizar tal procedimento, verificou-se que os fatores de correção do balanço de massa mudavam significativamente, enquanto os relativos ao balanço de energia permaneciam praticamente constante. Os valores estimados para o fator de correção do balanço de massa em outras condições estão contidos na Tabela 4.6.

Acredita-se que os fatores de correção do balanço de massa apresentem extrema dependência com as variáveis tempo de residência, vazão e pressão total de alimentação, sendo possível obter, através de técnicas de análise dimensional, um número adimensional que consiga relacionar tais variáveis. Uma possível estratégia é a partir da utilização do Teorema Pi de Buckingham. Utilizando essa metodologia, o seguinte agrupamento adimensional foi obtido:

$$\pi_c = \frac{L m_{cat}}{F_w} \frac{P_f}{F_w} \quad (4.8)$$

Em que π_c é o agrupamento adimensional obtido, m_{cat} é a massa de catalisador do reator, P_f e F_w são a pressão e vazão de alimentação, respectivamente.

Na Equação 4.8, o primeiro termo corresponde ao tempo de residência em relação à vazão mássica total alimentada ao reator, ou seja, o tempo de residência em base mássica, que aparece multiplicando a relação entre a pressão e vazão de alimentação.

$$\pi_c = L \tau_m \frac{P_f}{F_w} \quad (4.9)$$

Em que τ_m representa o tempo de residência em base mássica.

A vazão mássica poderia ainda ser expressa em termos do produto $\rho_f v_f A$. Assim:

$$\pi_c = \tau_m \frac{L}{v_f} \frac{P_f}{\rho_f A} \quad (4.10)$$

Na Equação 4.10, o termo $\frac{L}{v_f}$ representa o tempo de residência em base volumétrica (τ). Quando multiplica-se a Equação 4.10 no numerador e no denominador pelo termo v_f^2 , o Número de Euler é obtido, de acordo com a Equação 4.11.

$$\pi_c = \tau_m \tau \text{Eu} \frac{v_f^2}{A} \quad (4.11)$$

Ou ainda:

$$\pi_c = \tau_m \tau \text{Eu} \frac{4}{\pi} \left(\frac{v_f}{D} \right)^2 \quad (4.12)$$

Definindo τ_h como sendo o tempo de residência hidráulico, obtém-se:

$$\tau_h = \frac{D}{v_f} \quad (4.13)$$

$$\pi_c = \frac{\tau_m \tau}{\tau_h^2} \text{Eu} \quad (4.14)$$

Na Equação 4.14, o termo $\frac{4}{\pi}$ foi omitido, pois esse valor é apenas uma constante e não influencia na definição do número adimensional. É interessante perceber que, com as novas definições dos tempos de residência e do número de Euler, o número adimensional proposto (π_c) representa uma razão entre os tempos de residência em base mássica, volumétrica e hidráulica, além da contribuição do Número de Euler, que é a razão entre as forças de pressão e as forças de inércia na entrada do reator.

Tabela 4.6: Valores dos fatores de correção para o balanço de massa nos Períodos 1, 2 e 3.

f_{pM}			
Reator	Período 1	Período 2	Período 3
A	0,266215	0,703838	0,388923
B	1,404110	2,223340	2,636081

Utilizando o grupamento adimensional obtido, fez-se a proposição da seguinte correlação para o fator de correção do balanço de massa em função do número adimensional:

$$f_{pM} = c_2 \pi_c^2 + c_1 \pi_c + c_0 \quad (4.15)$$

Os parâmetros c_0 , c_1 e c_2 foram estimados com a utilização dos valores contidos na Tabela 4.6. Os resultados dos valores preditos pela correlação são apresentados na Figura 4.3.

Nota-se que, na região dos Períodos 1, 2 e 3, os valores dos fatores de correção

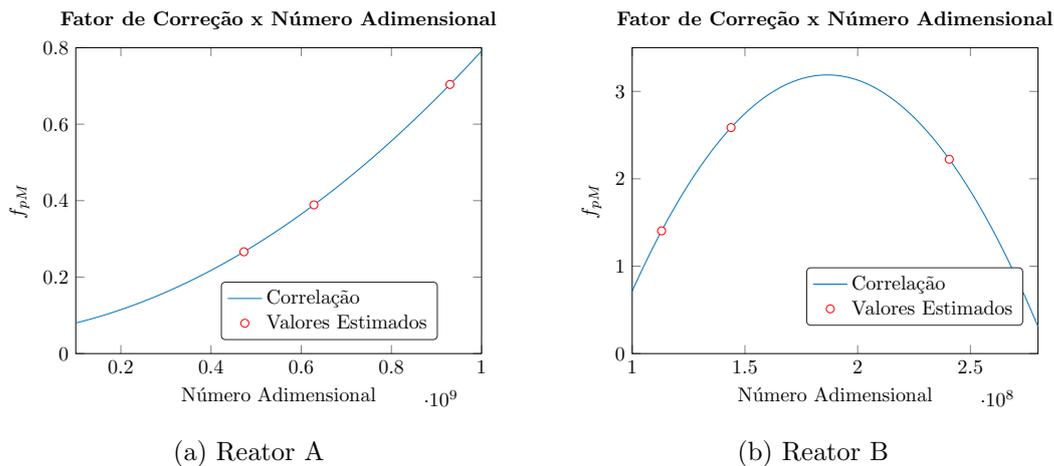


Figura 4.3: Correlação proposta para os fatores de correção do balanço de massa.

para o Reator A apresentam a tendência de aumento, enquanto que, para o Reator B, existe uma possível inversão. Por esse motivo, inclusive, a correção proposta foi uma equação quadrática, devido à possibilidade de existência de um ponto de máximo. Entretanto, para comprovação dessa tendência, seria necessário realizar a estimação desses parâmetros em outras condições operacionais, intermediárias às condições dos Períodos 1, 2 e 3.

O objetivo da proposição dessa correlação é que o modelo apresente caráter adaptativo, sendo capaz de alterar os valores dos fatores de correção em função das condições operacionais. Embora não seja realizada a comparação dos valores preditos pelo modelo com e sem o uso dessa correlação neste trabalho, verificou-se que a capacidade de predição tornou-se maior quando essa é utilizada, apresentando, inclusive, maior acurácia na predição. De fato, os resultados apresentados em sequência foram obtidos utilizando a correlação para os fatores de correção do balanço de massa.

4.4 Comparação com os Dados Experimentais: Modelo Estacionário

De acordo com o que foi descrito na Seção 3.6.2, foram consideradas três condições operacionais da planta industrial, denominadas Períodos 1, 2 e 3 (carga alta, baixa e moderada, respectivamente).

O procedimento de estimação de parâmetros propriamente dito foi realizado utilizando as condições operacionais do Período 3. Assim, os resultados obtidos com as condições operacionais dos Períodos 1 e 2 servem como validação do modelo proposto e dos parâmetros estimados.

Como a função objetivo utilizada na estimação de parâmetros contemplava as parcelas relativas à composição na saída do processo e o perfil axial de temperatura em cada um dos reatores, a comparação com os dados de planta também foi feita na mesma direção, avaliando a capacidade de predição do modelo dos perfis axiais de temperatura e da composição na saída. Para a comparação dos perfis axiais de temperatura, são exibidos apenas os resultados de apenas dois reatores (Reatores A e B).

No que concerne a capacidade de predição dos perfis axiais de temperatura dos reatores, uma análise visual pode ser feita através das Figuras 4.4 a 4.6, que apresentam os perfis de temperatura para cada um dos reatores nos Períodos 1, 2 e 3, respectivamente.

É possível perceber que, independente da condição operacional, o modelo proposto consegue descrever os perfis de temperatura para cada um dos reatores, apresentando boa aderência aos dados experimentais. É importante mencionar que as condições operacionais relativas aos Períodos 1 e 2 são, de fato, condições extremas do processo em questão, tratando-se de faixas de vazão muito distintas.

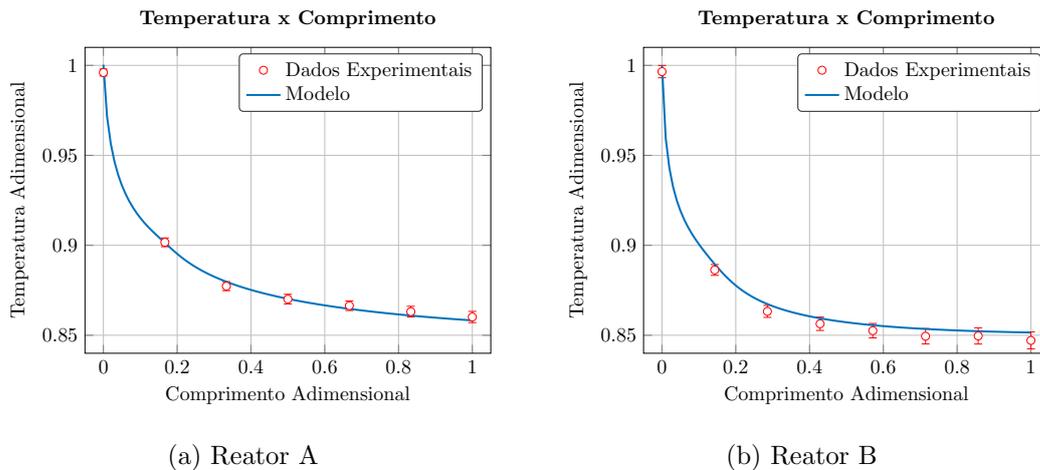
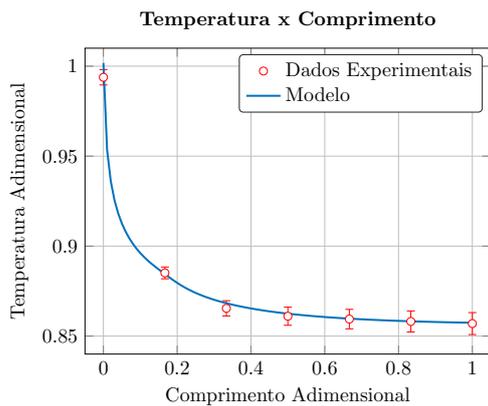


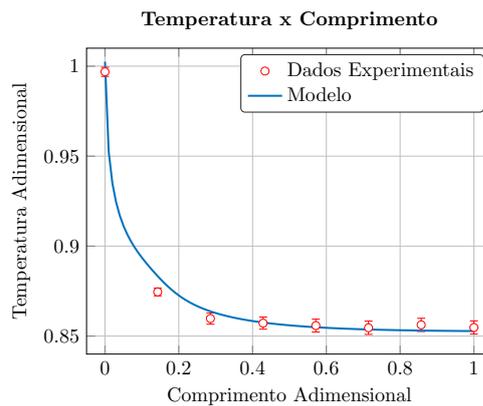
Figura 4.4: Perfil de temperatura para os reatores no Período 1.

Uma análise quantitativa da capacidade de predição dos perfis axiais de temperatura pelo modelo pode ser feita analisando os desvios absolutos entre os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais. Como os termopares estão distribuídos ao longo do leito do reator (axialmente), os pontos experimentais são denominados de Termopar k , em que k representa o número do termopar a partir da entrada do leito, correspondendo a uma dada posição axial. A relação entre o número do termopar e a respectiva posição axial adimensional nos leitos está contida na Tabela 4.7.

As Tabelas 4.8 a 4.10 apresentam os desvios calculados para cada termopar dos reatores para os Períodos 1, 2 e 3, respectivamente.

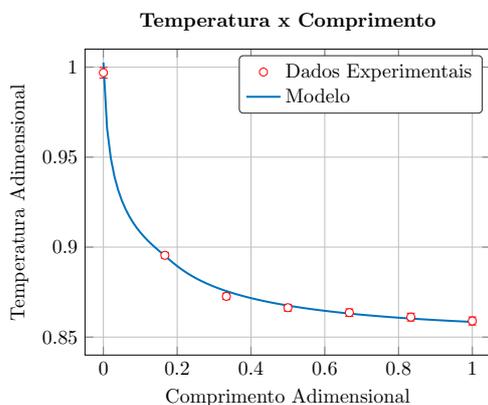


(a) Reator A

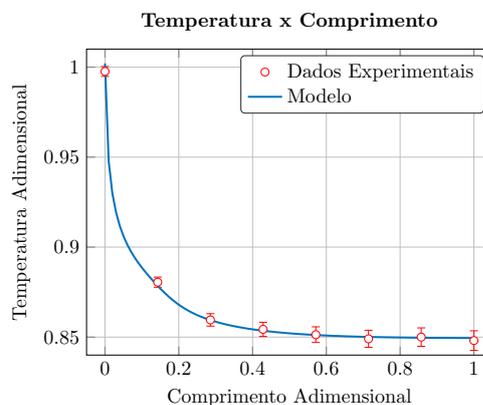


(b) Reator B

Figura 4.5: Perfil de temperatura para os reatores no Período 2.



(a) Reator A



(b) Reator B

Figura 4.6: Perfil de temperatura para os reatores no Período 3.

Como era esperado, o somatório dos desvios deveria ser menor no Período 3, uma vez que esse foi o período considerado para a estimação de parâmetros. De fato, ao examinar as Tabelas 4.8 a 4.10, é possível verificar que o somatório dos desvios no Período 3 é inferior, para qualquer um dos reatores, quando comparado aos Períodos 1 e 2. Além disso, o somatório dos desvios, para qualquer um dos períodos analisados, apresentam a mesma ordem de grandeza, o que traduz a boa capacidade de predição do modelo, não diferindo em função das diferentes condições operacionais analisadas.

É interessante perceber que os desvios no Termopar 1 dos reatores são expressivos, independente da condição operacional analisada. Examinando a Tabela 4.7, o Termopar 1 está localizado na entrada dos leitos catalíticos, posição na qual o efeito da difusão térmica e mássica podem existir. Inclusive, os dados experimentais sugerem a existência da difusão térmica, uma vez que a temperatura na entrada

Tabela 4.7: Posição axial adimensional dos termopares distribuídos ao longo dos leitos.

Termopar	Reator A	Reator B
Termopar 1	0.000	0.000
Termopar 2	0.167	0.143
Termopar 3	0.333	0.286
Termopar 4	0.500	0.429
Termopar 5	0.667	0.571
Termopar 6	0.833	0.714
Termopar 7	1.000	0.857
Termopar 8	-	1.000

do reator é inferior à temperatura de alimentação, conforme pode ser visto nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6. Entretanto, o modelo utilizado no procedimento de estimação de parâmetros não contempla o fenômeno difusivo, impondo que a temperatura na entrada do leito é a própria temperatura de alimentação, justificando, portanto, os desvios na entrada do reator.

Tabela 4.8: Desvios absolutos do perfil de temperatura no período 1.

Variável	Desvio Absoluto ($\times 10^{-3}$)	
Temperatura	Reator A	Reator B
Termopar 1	4,334	3,614
Termopar 2	0,282	3,215
Termopar 3	2,447	4,063
Termopar 4	0,157	3,032
Termopar 5	1,743	3,059
Termopar 6	2,178	4,046
Termopar 7	1,878	2,622
Termopar 8	0,000	4,392
\sum desvios	13,020	28,044

Tabela 4.9: Desvios absolutos do perfil de temperatura no período 2.

Variável	Desvio Absoluto (x10 ⁻³)	
	Reator A	Reator B
Temperatura		
Termopar 1	7,967	4,673
Termopar 2	0,644	8,746
Termopar 3	2,846	4,012
Termopar 4	1,430	0,332
Termopar 5	0,263	0,908
Termopar 6	0,110	0,946
Termopar 7	0,444	3,162
Termopar 8	-	1,981
\sum desvios	13,706	25,727

Tabela 4.10: Desvios absolutos do perfil de temperatura no período 3.

Variável	Desvio Absoluto (x10 ⁻³)	
	Reator A	Reator B
Temperatura		
Termopar 1	5.667	4.467
Termopar 2	0.307	2.060
Termopar 3	2.933	0.117
Termopar 4	1.209	0.752
Termopar 5	0.510	0.206
Termopar 6	0.809	1.059
Termopar 7	0.527	0.372
Termopar 8	-	1.406
\sum desvios	11.962	10.439

No que diz respeito à capacidade de predição da composição pelo modelo, uma primeira análise pode ser feita avaliando-se a conversão de etanol na saída do processo. A Tabela 4.11 apresenta os resultados de conversão normalizada para os Reatores A e B, assim como a conversão global normalizada do etanol no processo predita pelo modelo e os valores observados na unidade industrial. A normalização da conversão é feita de acordo com a Equação 4.16.

$$\chi_{3,norm} = \frac{\chi_3 - \chi_{3,min}}{\chi_{3,max} - \chi_{3,min}} \quad (4.16)$$

Em que $\chi_{3,max}$ e $\chi_{3,min}$ representam os valores máximo e mínimo da conversão, respectivamente.

Ao examinar a Tabela 4.11, é possível perceber que, para todas as condições

Tabela 4.11: Comparação entre os valores predito e observado da conversão de etanol normalizada nos três períodos.

Conversão de Etanol Normalizada				
Período	Reator A	Reator B	Global (predita)	Global (observada)
1 (Alta Vazão)	92,66	98,65	99,43	99,41
2 (Baixa Vazão)	98,89	100,00	100,00	98,99
3 (Média Vazão)	96,26	99,80	99,91	99,91

operacionais analisadas, o modelo consegue prever, com acurácia, a conversão global do processo, sendo o erro na conversão inferior a 0,1% para todos os casos. Verifica-se que o maior erro predito pelo modelo é no Período 1, condição operacional de alta vazão. Novamente, em termos de conversão de etanol, o modelo apresenta boa capacidade de predição, ainda que em termos globais.

Uma vez que a unidade industrial não dispõe de medições de composição na saída de cada reator, os dados relativos às conversões em cada um dos reatores serve apenas como informação adicional, pois a comparação não pode ser feita em função da ausência de medições.

É interessante perceber que a conversão, tanto global quanto a em cada reator, apresenta uma relação inversamente proporcional à vazão. De fato, a conversão é menor quando a vazão é maior, muito provavelmente em função do tempo de residência no reator, que diminui com o aumento da vazão.

Além da análise da conversão, é possível fazer uma análise similar quando se trata da composição na saída do processo. As Tabelas 4.12 a 4.14 apresentam os erros relativos das frações molares dos componentes entre os valores preditos pelo modelo e os valores medidos na saída da seção de reação, contendo também o intervalo de confiança relativo das variáveis para cada um dos períodos analisados, respectivamente.

Ao examinar as Tabelas 4.12 a 4.14, é possível verificar que, para o Período 3, que é o período de estimação, os valores das frações molares preditas pelo modelo encontram-se dentro do intervalo de confiança dos dados experimentais, para todas as espécies consideradas no sistema. Para os demais períodos, o valor da fração molar do acetaldeído não se encontra dentro do intervalo de confiança no Período 1, assim como o valor da fração molar de acetaldeído no Período 2. Vale ressaltar que, em termos de ordem de grandeza, a fração molar do éter etílico e do acetaldeído são de 10^{-6} e 10^{-5} , respectivamente, representando valores pequenos quando comparados aos componentes principais (água e eteno).

Ademais, nota-se que o maior erro relativo obtido no Período 3 é de 7.16% para o etanol, o que mostra que o modelo apresenta acurácia de predição, apresentando erros inferiores à 2% para o eteno e a água, que são os componentes majoritários do sistema. Para esses componentes, nota-se que os maiores erros de predição são obtidos no Período 2, enquanto que, para o etanol, o maior desvio é obtido no Período 1, o que já havia sido verificado em função dos erros da conversão de etanol. Embora o maior erro na fração molar de etanol seja no Período 1, os menores erros para eteno e a água são obtidos nesse período. Tais evidências mostram uma possível limitação do modelo cinético, visto que esses componentes estão envolvidos na mesma reação. De fato, no próprio período de estimação, verifica-se uma menor conversão de etanol predita em relação à observada e, mesmo assim, a fração de eteno predita ainda é maior do que a experimental.

Ressalta-se que a comparação em termos relativos foi usada em função da confidencialidade das informações do processo, sendo conveniente não exibir a ordem de grandeza e valores médios das frações molares dos componentes. Entretanto, a comparação em termos relativos é injusta para variáveis com baixa ordem de grandeza, sendo o erro absoluto mais adequado nessa situação. Por exemplo, analisando a Tabela 4.13, verifica-se que o erro relativo para a fração molar do etanol é de 18%. Entretanto, esse erro na fração molar leva a um erro de aproximadamente 1% na conversão global do processo.

Tabela 4.12: Comparação das frações molares no Período 1.

Fração Molar	Erro Relativo (%)	Intervalo de Confiança (%)
Etanol	-10.67	± 33.84
Eteno	-0.462	± 8.40
Água	0.304	± 3.86
Éter Etílico	-74.54	± 39.79
Acetaldeído	-16.68	± 26.66
Hidrogênio	-2.03	± 8.40
Buteno	-19.77	± 53.05

A Figura 4.7 contém os valores de perda de carga medidos nos trocadores de calor e o valor predito pelo modelo proposto, conforme a Equação 3.95. As vazões e os valores de perda de carga estão normalizados em termos dos valores do Período 3. Verifica-se que o modelo proposto apresenta capacidade de predição, para cada um dos trocadores de calor.

Tendo em vista os resultados apresentados, verifica-se que o modelo proposto, após a estimação de parâmetros realizada, foi capaz de predizer, com acurácia, os perfis axiais de temperatura e a composição de todos os sete componentes considerados no sistema reacional, em condições operacionais extremas do processo.

Tabela 4.13: Comparação das frações molares no Período 2.

Fração Molar	Erro Relativo (%)	Intervalo de Confiança (%)
Etanol	18.56	± 33.57
Eteno	8.87	± 19.78
Água	-3.45	± 7.65
Éter Etílico	-56.61	± 212.81
Acetaldeído	23.32	± 15.26
Hidrogênio	5.30	± 19.78
Buteno	-3.14	± 31.17

Tabela 4.14: Comparação das frações molares no Período 3.

Fração Molar	Erro Relativo (%)	Intervalo de Confiança (%)
Etanol	-7.16	± 47.45
Eteno	1.67	± 13.39
Água	-0.713	± 5.84
Éter Etílico	0.080	± 20.11
Acetaldeído	-5.97	± 27.24
Hidrogênio	-0.004	± 13.39
Buteno	2.91	± 14.94

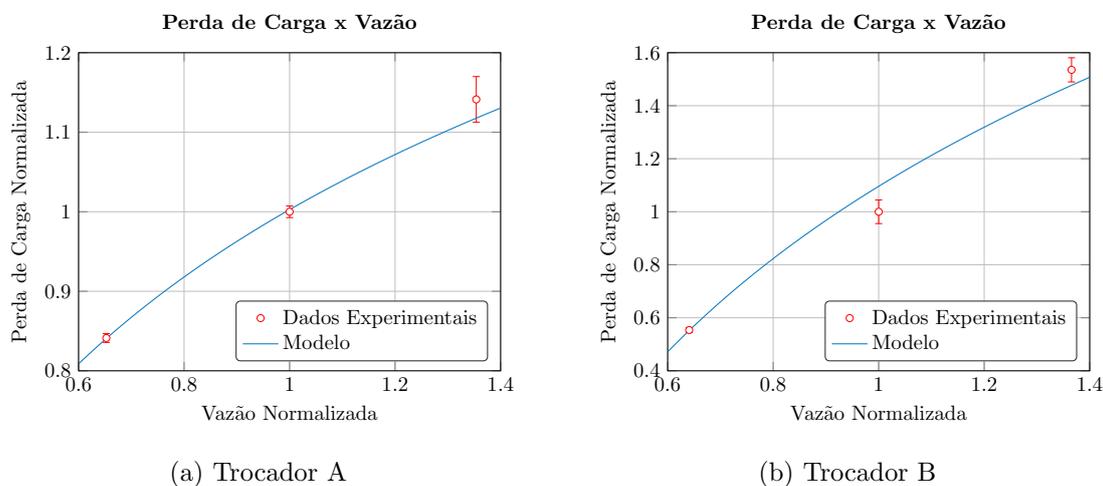


Figura 4.7: Valores preditos e observados para as perda de carga nos trocadores de calor.

Dessa forma, tendo sido o modelo validado, esse poderia ser utilizado para outras aplicações, como a otimização do processo e a reconciliação de dados, por exemplo.

4.5 Simulação do Processo: Modelo Estacionário

Na Seção 4.4, realizou-se a comparação do modelo proposto com os dados experimentais em três distintas condições operacionais. A análise feita tratou da reprodução dos perfis axiais de temperatura em cada um dos reatores e da composição na saída do processo. Na presente seção, tem-se como objetivo apresentar os resultados de simulação do processo, considerando-se apenas o Período 3, que corresponde ao período em que a estimação de parâmetros foi realizada. As variáveis de estado consideradas no modelo foram a massa específica da mistura, a velocidade axial, as concentrações molares das espécies, a temperatura e a pressão total.

Destaca-se que as variáveis de estado do modelo (composições, temperatura e pressão) estão em termos normalizados, calculadas como segue:

$$\psi_{norm}(x) = \frac{\psi(x) - \psi_{min}}{\psi_{max} - \psi_{min}} \quad (4.17)$$

Em que ψ_{max} e ψ_{min} representam os valores máximo e mínimo da variável de estado adimensional analisada, respectivamente.

4.5.1 Perfis das variáveis no Período 3

O Período 3 refere-se às condições operacionais da planta tal que as vazões mássicas são próximas à condição nominal da planta, período para o qual o procedimento de estimação de parâmetros foi realizado.

Na Seção 4.4, apresentou-se os perfis axiais de temperatura, contidos na Figura 4.6, o que permitiu visualizar a boa aderência do modelo aos dados experimentais. Entretanto, a figura em questão também permite comentários relativos à análise do processo.

Nota-se que o processo de desidratação do etanol é globalmente endotérmico, dada a queda de temperatura de aproximadamente 15% em cada um dos leitos, o que é função das reações de formação de eteno via desidratação intramolecular do etanol e do éter etílico (Reações 1 e 4, respectivamente). Tal afirmação pode ser visualizada na Figura 4.8, que contém os perfis axiais do número de Damköhler para cada reação, em cada reator. Verifica-se que o número de Damköhler para a Reação 1 (Da_1) é superior aos valores para as outras reações, mostrando que essa é a principal reação que ocorre no sistema reacional.

Visto que o sistema opera em temperaturas superiores a 400 °C, essa evidência vai ao encontro das observações experimentais obtidas no trabalho de PEASE e YUNG (1924), em que, nessas condições, a reação de formação do eteno via desidratação intramolecular do etanol é a rota preferencial.

É possível perceber que os valores do número de Damköhler de cada reação em

cada um dos reatores são muito similares, o que mostra a dependência desta variável com a temperatura. Como os perfis de temperatura são próximos para os diferentes leitos, então, os números de Damköhler também o são.

Além disso, é possível constatar o efeito da energia de ativação nos números de Damköhler. Nota-se que os valores desses números para as Reações 2, 3 e 5 apresentam a mesma ordem de grandeza no início do leito. Entretanto, o Da_2 diminui mais rápido do que Da_3 e Da_5 , uma vez que a energia de ativação da Reação 2 é a maior dentre todas as reações consideradas. Da mesma forma, percebe-se a mesma característica para a Reação 1, que também possui energia de ativação elevada. Entretanto, para a Reação 4, quase não se vê o efeito da temperatura, pois a energia de ativação desta reação é a menor dentre as reações consideradas.

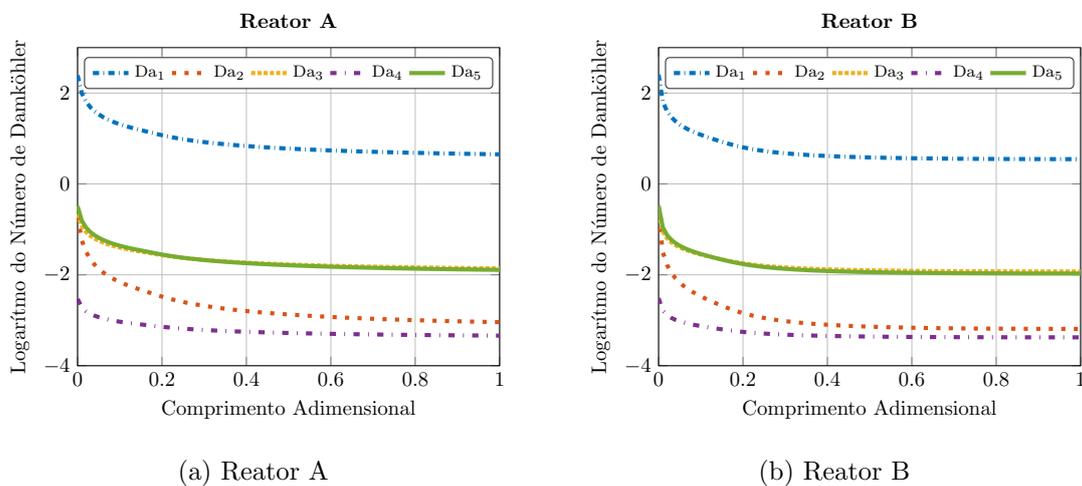


Figura 4.8: Logaritmo (base 10) do número de Damköhler em função do comprimento.

A análise da Figura 4.9 permite a constatação de que a Reação 1 é praticamente irreversível, em função do elevado valor da constante de equilíbrio em detrimento aos valores das constantes nas outras reações. Entretanto, os valores das constantes de equilíbrio das Reações 2 e 3 são os menores dentre os valores analisados, o que significa que essas reações apresentam reversibilidade. Vale ressaltar que essas reações levam à formação de subprodutos, como o éter etílico, o acetaldeído e o hidrogênio. Adicionalmente, percebe-se o efeito da temperatura na constante de equilíbrio. As Reações 2 e 5, que são reações exotérmicas, aumentam conforme o distanciamento do início do leito, enquanto as Reações 1, 3 e 4, que são endotérmicas, diminuem. Como o valor da temperatura cai ao longo do leito, o equilíbrio das reações que são exotérmicas é favorecido, aumentando, portanto, o valor da constante de equilíbrio.

A Figura 4.10 apresenta o perfil de conversão do etanol para cada um dos reatores. Como esperado, pelo sistema operar de forma adiabática, conversões acima de

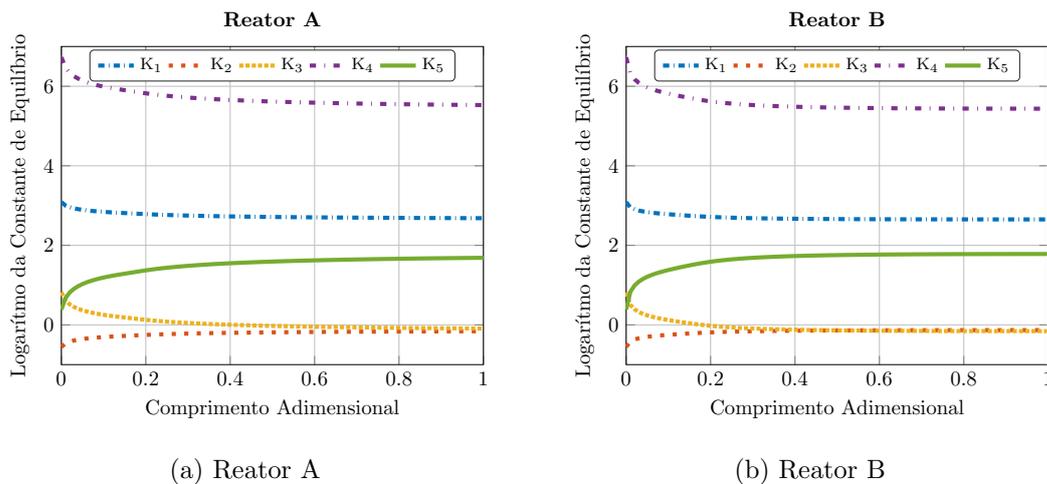


Figura 4.9: Logaritmo (base 10) da constante de equilíbrio em função do comprimento.

75% da conversão máxima são obtidas nos primeiros 10% do leito, sendo necessário um comprimento muito maior para atingir o restante da conversão nos leitos. Essa constatação já era esperada em função da análise dos números de Damköhler, que, para a Reação 1, apresenta valores muito maiores no início dos leitos e tende a valores menores nas porções finais dos leitos catalíticos. Como esta reação é endotérmica, a queda de temperatura associada faz com que os níveis energéticos sejam reduzidos, insuficientes para manter a taxa de reação elevada. Além disso, é possível perceber que a conversão no Reator B é maior do que no Reator A em toda a extensão do leito catalítico, atingindo o valor máximo da conversão obtida no processo.

Ao examinar a Figura 4.11, verifica-se que a pressão diminui ao longo dos leitos catalíticos, o que é justificado pela expansão volumétrica da mistura reacional, assim como o efeito da perda de carga no leito catalítico. Para o Reator A, a magnitude da perda de carga é em torno de 2%, enquanto que, para o Reator B, a perda de carga é de aproximadamente 15%, o que é um valor significativo, corroborando para a hipótese da pressão não ser constante ao longo do leito catalítico.

A Figura 4.12 apresenta os perfis axiais de velocidade e massa específica. É possível notar que, em ambos os reatores, os perfis de massa específica e velocidade são inversos. De fato, esse resultado era esperado, pois a equação da continuidade impõe que o produto dessas variáveis é constante, garantindo a conservação de massa e, portanto, que não existe acúmulo de massa no leito. As maiores variações da massa específica da mistura e da velocidade axial acontecem no Reator B, que aumenta em torno de 10%, enquanto a massa específica diminui cerca de 10%, o que é uma justificativa plausível para que essas variáveis não sejam consideradas constantes no modelo.

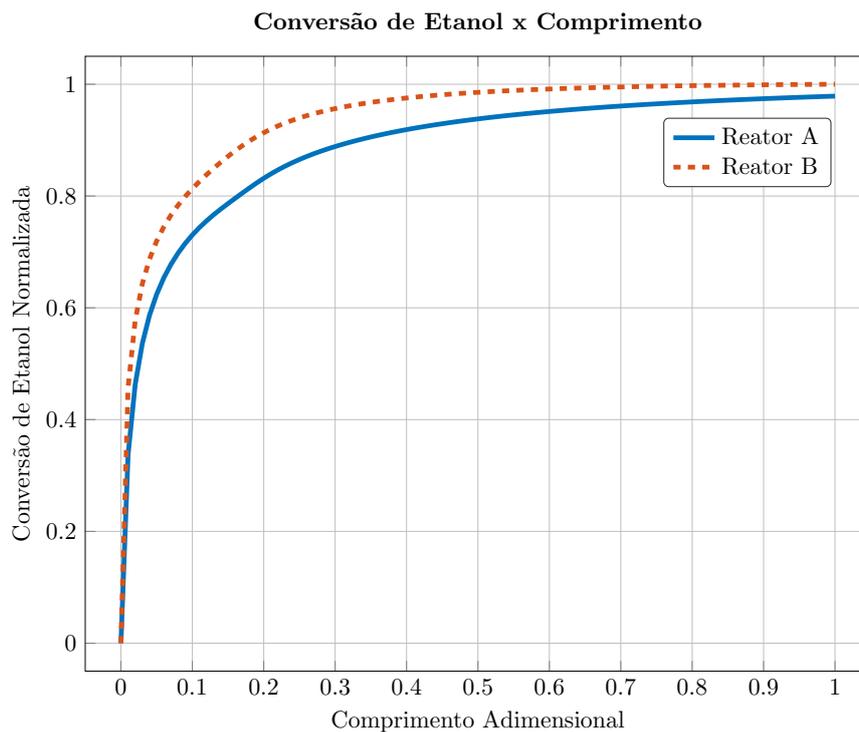


Figura 4.10: Conversão de etanol em função da posição espacial no Período 3.

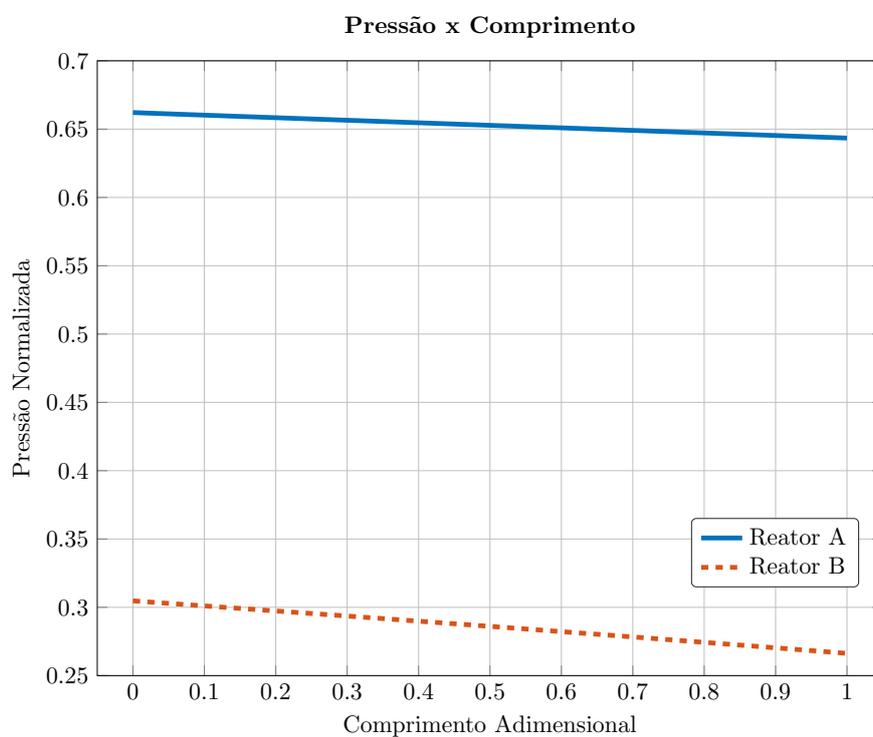


Figura 4.11: Perfil axial de pressão no Período 3.

Adicionalmente, a massa específica e a velocidade estão relacionadas com o volume da mistura reacional, que, por sua vez, é uma função da variação molar de

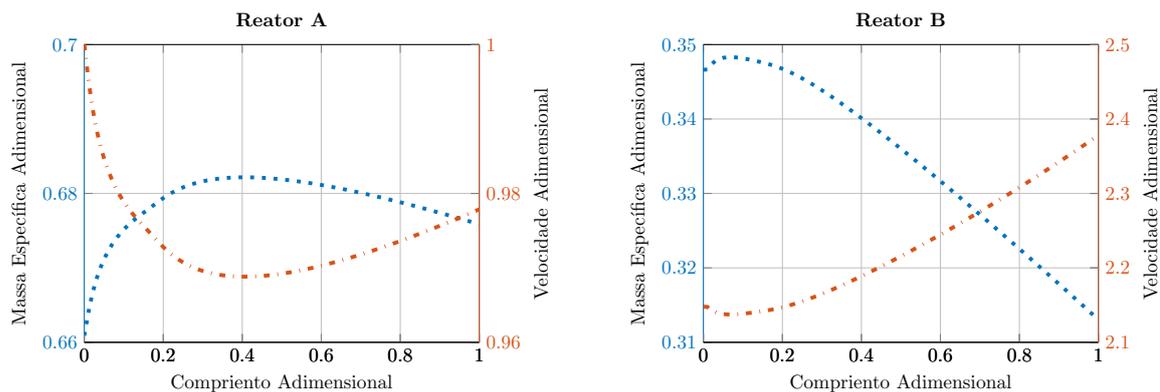
corrente do sistema de reações químicas. Como a principal reação que ocorre no sistema é a Reação 1 (desidratação intramolecular do etanol), espera-se que ocorra um aumento do número de mols e, portanto, do volume da mistura reacional. Assim, em virtude da expansão volumétrica da mistura, o perfil de velocidade axial deve apresentar a tendência de aumentar, enquanto a massa específica deve diminuir ao longo do leito.

Analisando a Figura 4.12, nota-se que, para os Reatores A e B, o perfil de velocidade axial passa por um ponto de mínimo, enquanto o perfil de massa específica da mistura passa por um ponto de máximo. Após esse ponto, as tendências para as variáveis são as esperadas, ou seja, ocorre o aumento da velocidade axial e a diminuição da massa específica.

Os pontos de mínimo e máximo são justificados pela relação entre a pressão total e a temperatura do sistema, que reflete a concentração total do sistema, de acordo com as Equações 3.16 e 3.40. Tanto a pressão total quanto a temperatura diminuem ao longo dos leitos catalíticos dos Reatores A e B. Entretanto, a temperatura apresenta bruscas variações nas porções iniciais dos leitos, maiores, inclusive, do que as variações da pressão, o que faz com que a concentração total e, conseqüentemente, a massa específica da mistura, aumentem, passando por um ponto de máximo. Após esse ponto, não existem mudanças significativas na temperatura, levando à diminuição da concentração total e da massa específica em função da redução da pressão.

Essa análise pode ser comprovada na Figura 4.13, que apresenta o comportamento da concentração total para cada um dos reatores. Verifica-se que a concentração total é maior no Reator A e atinge o seu menor valor no Reator B, o que se deve à magnitude da pressão total em cada um dos reatores, que é maior no Reator A do que no Reator B, conforme a Figura 4.11. Pelo mesmo motivo, a massa específica também apresenta a mesma tendência, enquanto a velocidade é menor no Reator A e atinge o seu maior valor no Reator B. Além disso, nota-se que a concentração total no Reator B apresenta uma redução mais significativa do que a observada no Reator A, após a passagem por um ponto de máximo, o que se deve à perda de carga no Reator B ser maior.

As Figuras 4.14 a 4.20 apresentam os perfis axiais de concentração das espécies consideradas no sistema reacional. É importante evidenciar que as concentrações individuais de cada espécie estão relacionadas com a concentração total do sistema e, portanto, também são influenciadas pelas variáveis temperatura e pressão. Dessa forma, verifica-se que a concentração das espécies que são formadas no sistema reacional, como por exemplo, a da água, exibem uma tendência de redução no Reator B. Essa redução não é, de fato, uma diminuição na fração molar, mas, sim, apenas o efeito da redução da pressão total do sistema, efeito que também já havia



(a) Reator A

(b) Reator B

Figura 4.12: Perfis de massa específica e velocidade.

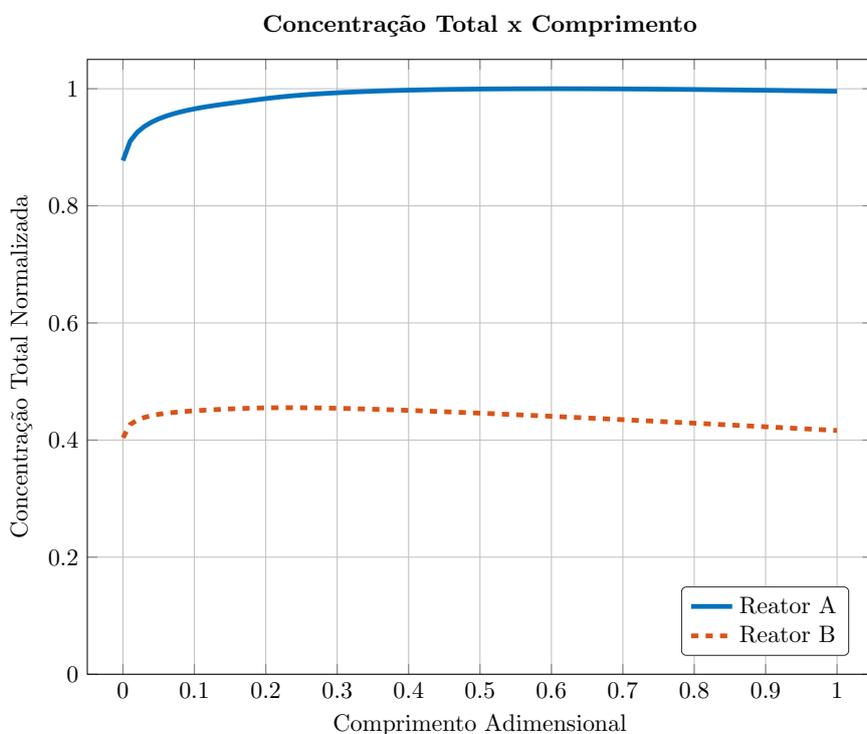


Figura 4.13: Perfil axial da concentração total no Período 3.

sido evidenciado na concentração total. De forma análoga, o mesmo é observado nos gráficos das concentrações adimensionais de eteno, éter etílico, acetaldeído, hidrogênio e butenos.

A Figura 4.14 apresenta o perfil axial da concentração adimensional de água no Período 3. Verifica-se que a concentração de água aumenta ao longo do leito catalítico, uma vez que essa espécie é formada, majoritariamente, pela Reação 1. Além disso, nota-se a redução, em valores absolutos, da concentração dessa espécie,

do Reator A para o Reator B, o que está associado ao efeito da redução da magnitude da pressão total do sistema e ao fato de outros componentes serem formados, como o eteno, principalmente, o que faz com que a fração molar da água diminua.

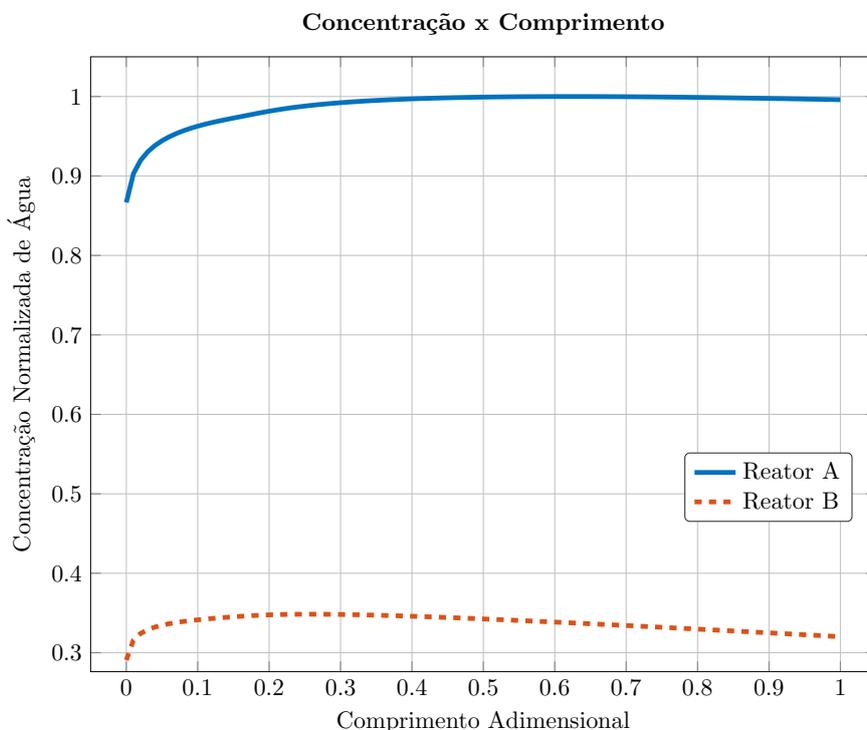


Figura 4.14: Perfil axial de concentração de água no Período 3.

Ao examinar a Figura 4.15, pode-se observar que a concentração de eteno apresenta um perfil crescente ao longo do leito, uma vez que essa espécie também é formada, predominantemente, pela Reação 1. Por esse motivo, também verifica-se que o principal aumento da concentração ocorre nas posições iniciais do leito, já que a conversão de etanol também é significativamente maior no início do leito.

A Figura 4.16 exhibe o perfil axial de etanol, sendo possível verificar que há redução da concentração de etanol do Reator A para o Reator B, o que, de fato, mostra que a conversão aumenta gradativamente em cada um dos reatores, como já foi apresentado previamente na Figura 4.10.

Ao analisar a Figura 4.17, nota-se que o éter etílico é formado logo nos primeiros 10% dos leitos, atingindo um patamar após essa posição axial. Vale ressaltar que esse componente é formado pela Reação 2 e consumido pela Reação 4, sendo que, quando analisa-se os valores do número de Damköhler, esse valor é maior para a Reação 2 do que para a Reação 4, justificando a formação da espécie. Além disso, nota-se que o número de Damköhler para a Reação 2 é elevado no início do leito, diminuindo rapidamente, o que corrobora para o aumento significativo nas posições iniciais do reator.

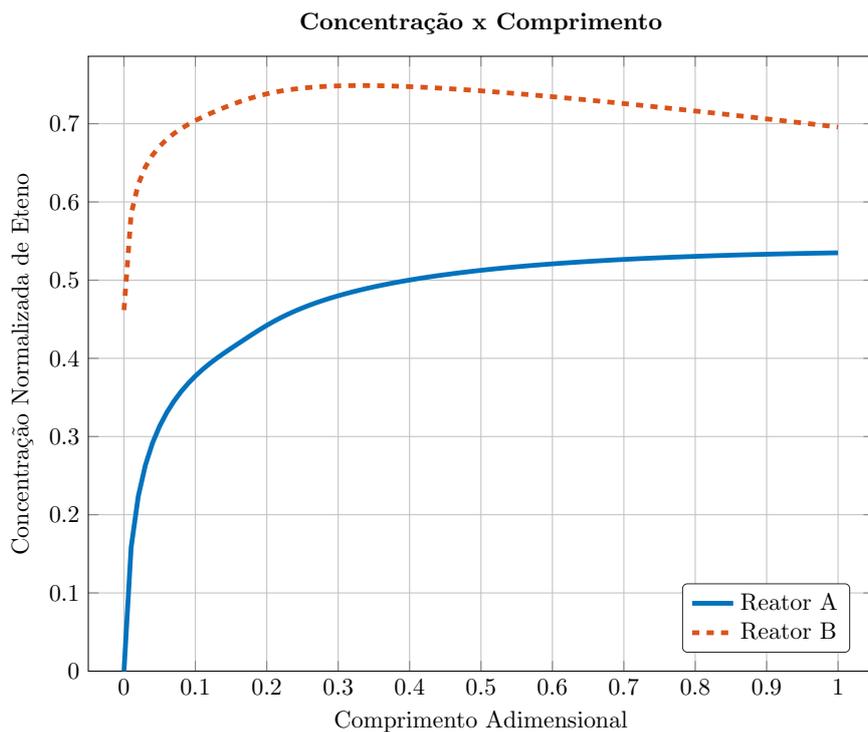


Figura 4.15: Perfil axial de concentração de eteno no Período 3.

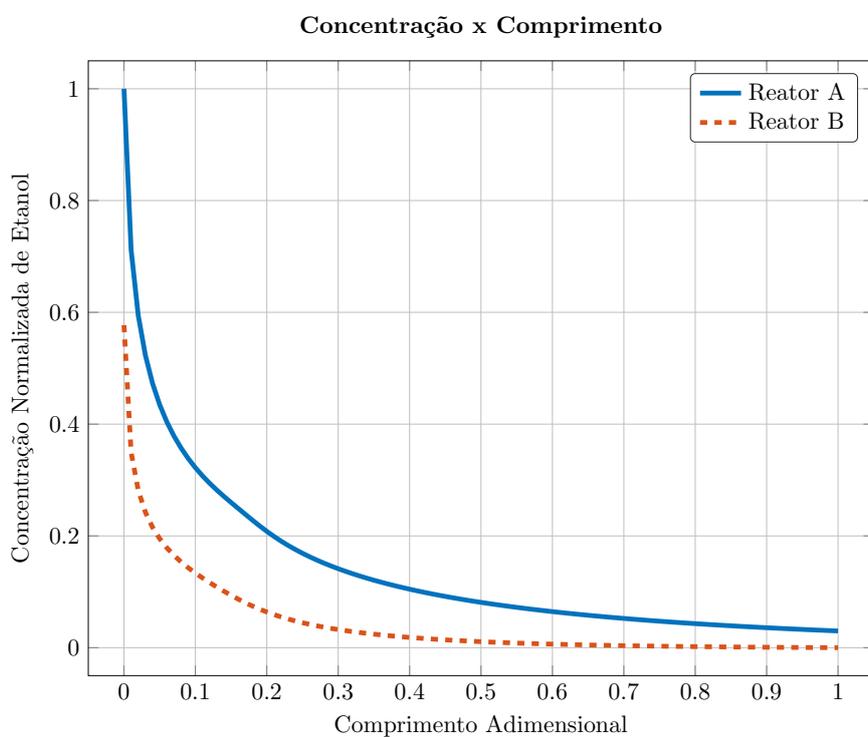


Figura 4.16: Perfil axial de concentração de etanol no Período 3.

Quando observa-se as Figuras 4.18 e 4.19, verifica-se que os perfis das concentrações de acetaldeído e hidrogênio são muito próximos, o que já era esperado, uma

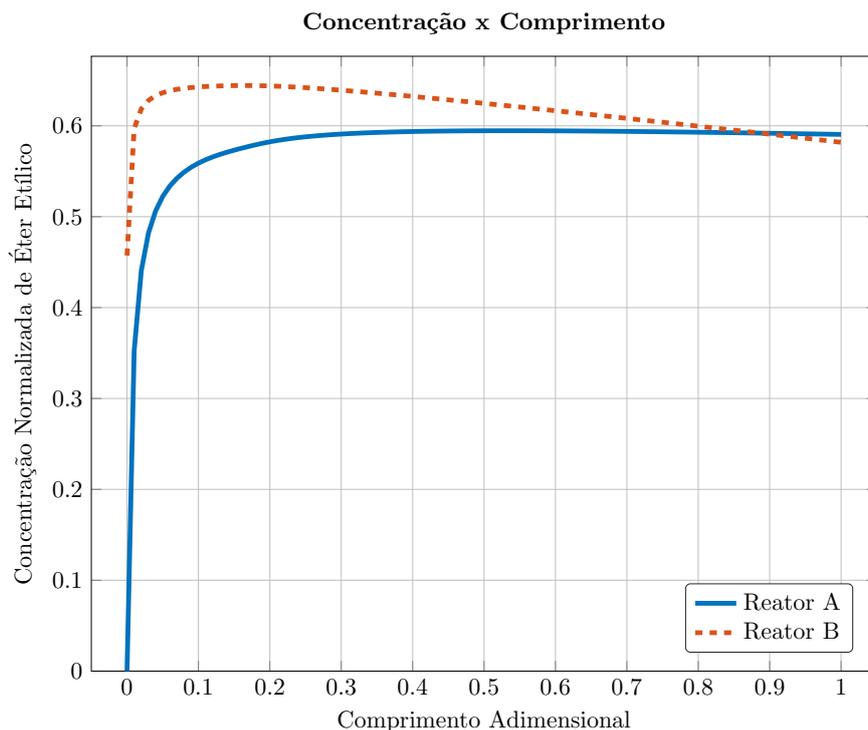


Figura 4.17: Perfil axial de concentração de éter etílico no Período 3.

vez que essas espécies são formadas exclusivamente pela Reação 3, em igual proporção. Nota-se que o perfil de concentração de acetaldeído é ligeiramente maior do que o perfil de concentração de hidrogênio, o que é devido à pequena fração de acetaldeído contida na carga do processo.

A Figura 4.20 apresenta o perfil axial da concentração de buteno, mostrando que essa espécie é formada em todo o leito catalítico, com um perfil praticamente linear. É possível perceber que o aumento da concentração de buteno é mais significativo quando a concentração de eteno também é maior, o que é esperado, pois o buteno é formado exclusivamente pela Reação 5.

A Figura 4.21 contém os perfis de atividade catalítica para cada um dos reatores no Período 3. É interessante notar que o resultado da estimação de parâmetros corroborou para a hipótese de que o catalisador já havia desativado nesse período do tempo de campanha. De fato, é possível perceber que, no início do leito, a atividade catalítica é em torno de 0,6 para os Reator A e abaixo de 0,4 para o Reator B, mostrando que a perda de atividade no início do leito é significativa. Quando se observa o comprimento desativado dos leitos catalíticos, verifica-se que, para ambos os reatores, esse valor é em torno de 10% do leito.

Pela própria proposta do modelo de atividade catalítico, tanto para a condição inicial quanto para o modelo dinâmico em si, a tendência da desativação ser mais evidente no início do leito é esperada, uma vez que o etanol é considerado o precursor

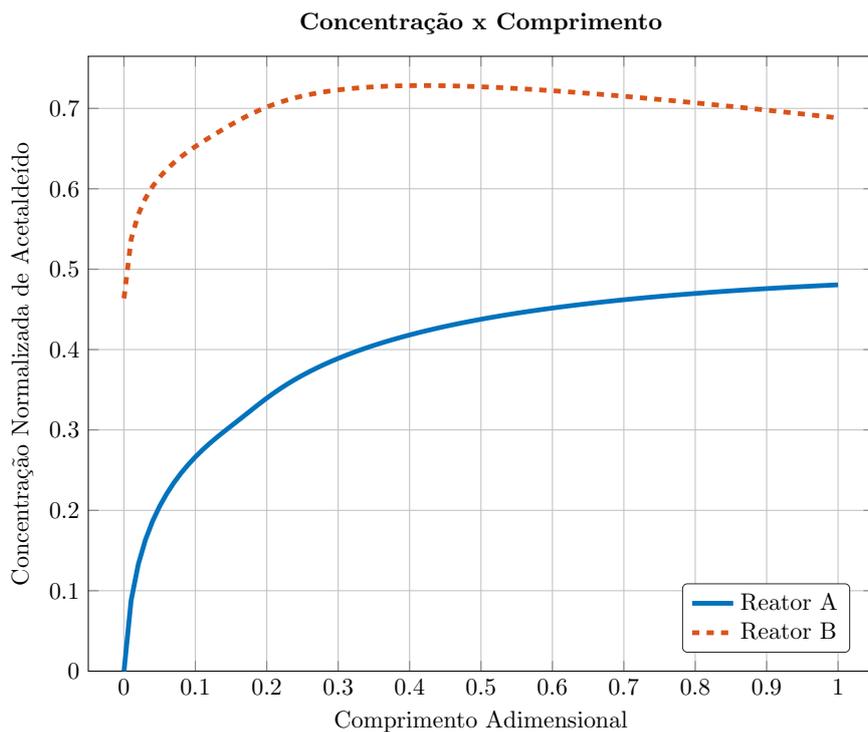


Figura 4.18: Perfil axial de concentração de acetaldeído no Período 3.

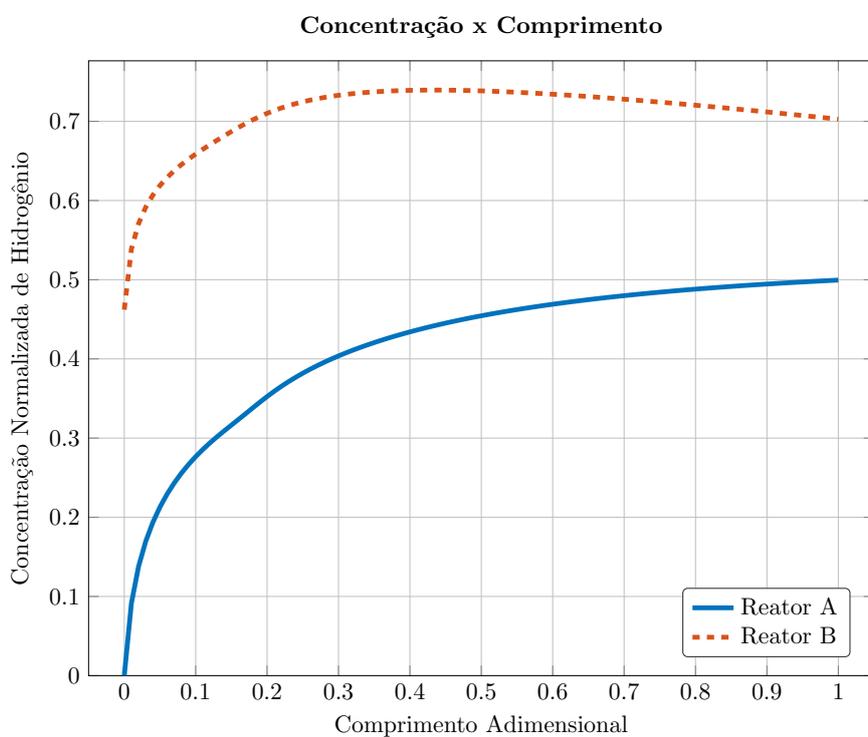


Figura 4.19: Perfil axial de concentração de hidrogênio no Período 3.

da formação de coque e, portanto, da perda de atividade catalítica. Além disso, após as porções iniciais do leito, espera-se que a atividade seja próxima a unidade,

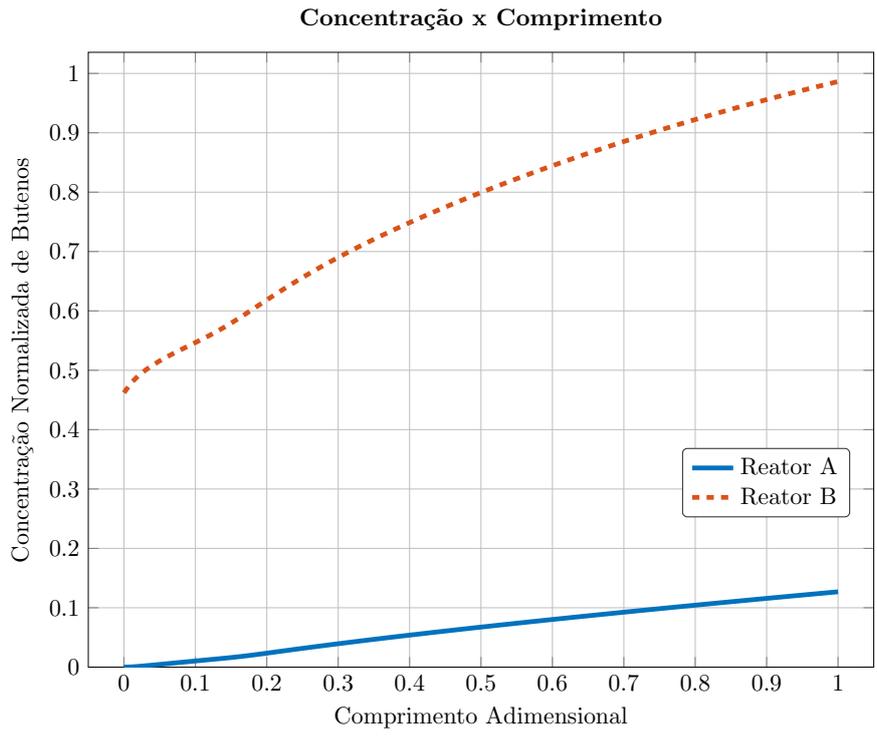


Figura 4.20: Perfil axial de concentração de buteno no Período 3.

o que faz sentido quando analisa-se a evolução temporal dos termopares, como foi apresentado na Figura 3.1.

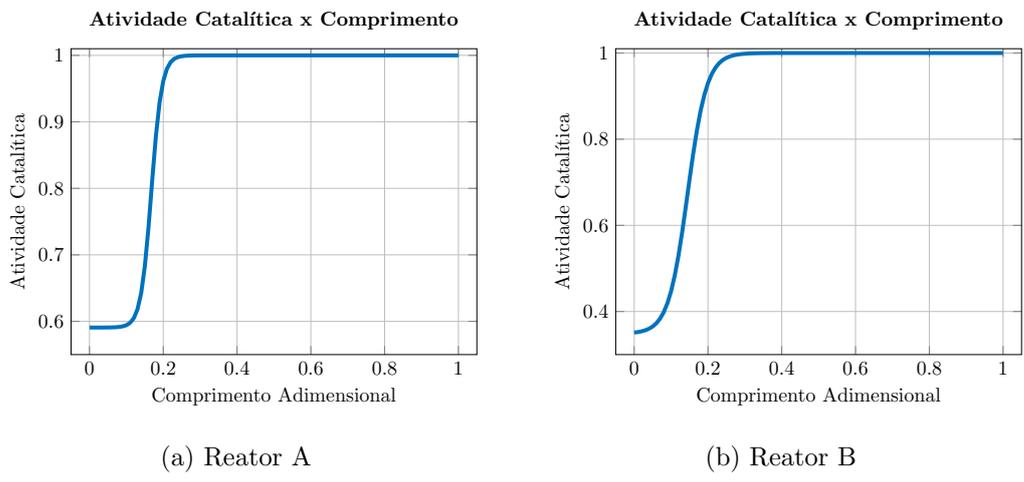


Figura 4.21: Perfil de atividade catalítica no Período 3.

4.6 Estimação de Parâmetros: Modelo Dinâmico

4.6.1 Intervalo de Confiança dos Parâmetros Estimados

A Tabela 4.15 contém os valores dos parâmetros estimados, assim como os limites inferiores e superiores determinados a partir do Teste F, que representam o intervalo de confiança dos parâmetros.

Tabela 4.15: Parâmetros estimados e seus intervalos de confiança para o modelo de desativação catalítica.

Parâmetro	Unidade	Limite Inferior	Valor Médio	Limite Superior
$k_{0,d}$	$m^6/(kg/mol/K/s)$	1.224×10^{-6}	1.680×10^{-6}	1.157×10^{-5}
$E_{a,d}$	J/mol	9.645×10^4	9.860×10^4	1.100×10^5
$k_{0,w}$	$m^6/(kg/mol/K)$	4.783×10^{-7}	1.089×10^{-5}	7.702×10^{-5}
$E_{a,w}$	J/mol	3.477×10^4	8.000×10^4	2.985×10^6

É possível notar que os parâmetros estimados são significativos, uma vez que, para nenhum parâmetros, é aceitável o valor nulo no intervalo de confiança. Nota-se que os parâmetros da função de atenuação da água ($k_{0,w}$ e $E_{a,w}$) apresentam as maiores variações dentre os parâmetros estimados. Para o fator pré-exponencial da função de atenuação ($k_{0,w}$), observa-se que o limite inferior é pequeno, aceitando uma grande faixa de valores inferiores ao valor médio do parâmetro. Já para a energia de ativação da função de atenuação ($E_{a,w}$), o limite superior é grande, aceitando uma grande faixa de valores superiores ao valor médio do parâmetro.

4.7 Comparação com os Dados Experimentais: Modelo Dinâmico

Nas Seções 4.4 e 4.5, foram apresentados os resultados relativos ao modelo estacionário, utilizando as condições operacionais dos Períodos 1, 2 e 3, em que a atividade catalítica permanecia constante, em virtude do curto intervalo de tempo em que os Períodos 1, 2 e 3 correspondem em detrimento ao tempo total de campanha do processo.

Na presente seção, tem-se como objetivo apresentar os resultados obtidos quando o modelo dinâmico é utilizado, envolvendo perturbações nas variáveis de entrada (condições operacionais) ao longo do tempo e o efeito da desativação catalítica, que surge como consequência do modelo proposto para a desativação do catalisador, previamente apresentado na Seção 3.4. Além disso, nas Seções 4.4 e 4.5, foram apresentados os resultados de um sistema constituído de n reatores. Nesta seção,

são apresentados os resultados apenas para um reator, correspondente ao Reator A das Seções 4.4 e 4.5.

A Figura 4.22 apresenta as perturbações nas variáveis de entrada realizadas durante todo o tempo de campanha, totalizando 14 diferentes condições operacionais. As variáveis apresentadas estão normalizadas em relação às condições operacionais do Período 3, uma vez que esta é a condição em que o procedimento de estimação de parâmetros cinéticos foi realizada. É possível perceber que a temperatura de alimentação é uma variável que poderia ter sido considerada constante, apresentando variações inferiores a 5%. Já as vazões mássicas de etanol e vapor e a pressão de alimentação apresentam flutuações superiores a 25%, justificando a necessidade de não serem adotadas como constantes. Vale ressaltar que cada um dos patamares apresentados na Figura 4.22 foram obtidos através de médias temporais de um determinado intervalo de tempo. Por esse motivo, as condições operacionais dos Períodos 1, 2 e 3 não aparecem explicitamente, pois correspondem a um intervalo de tempo inferior ao considerado para o cálculo das médias.

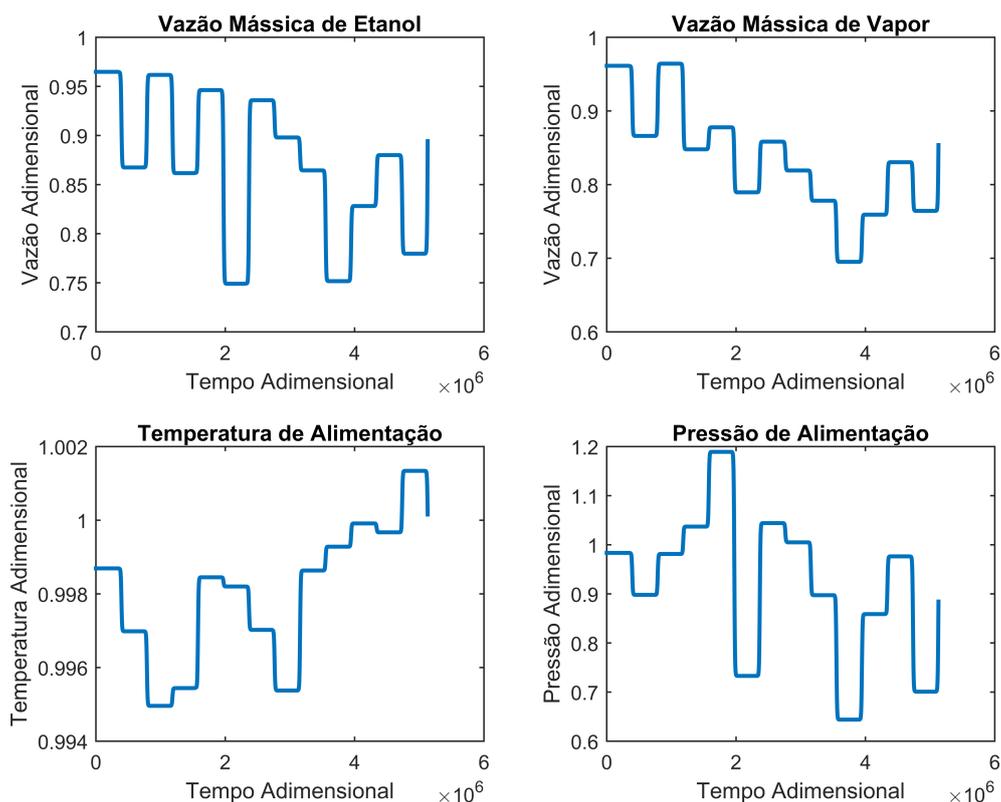


Figura 4.22: Perturbações nas variáveis de entrada durante o tempo de campanha.

A Figura 4.23 apresenta a evolução temporal das medições de temperatura em cada um dos termopares distribuídos axialmente no leito catalítico, contendo os resultados preditos pelo modelo (linhas) e os dados experimentais (pontos) para

todo o tempo de campanha considerado. É importante ressaltar que os valores dos dados experimentais de temperatura também foram obtidos através do cálculo da média temporal no mesmo intervalo de tempo considerado para as variáveis de entrada do modelo.

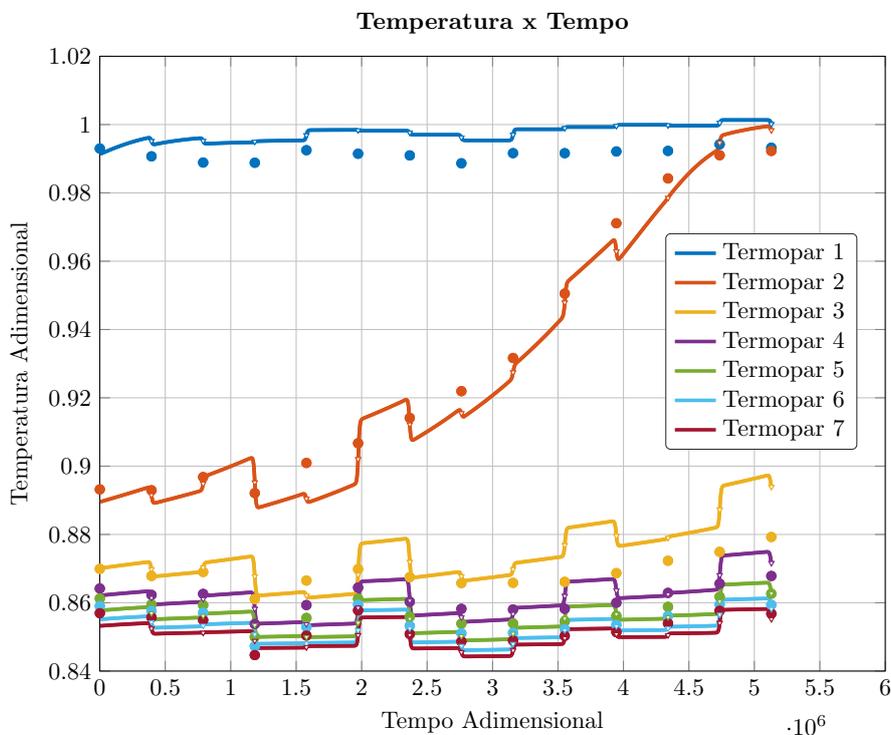


Figura 4.23: Evolução temporal dos valores de temperatura aferidos pelos termopares em diferentes posições axiais (modelo: —, dados experimentais: ●).

Ao examinar a Figura 4.23, é possível perceber que os resultados preditos pelo modelo apresentam boa aderência aos dados experimentais, sendo capaz de prever a evolução dinâmica dos termopares. Como consequência da desativação catalítica, verifica-se que os valores de temperatura dos termopares 2 e 3 apresentam a tendência de aumento experimentalmente, sendo o aumento de temperatura do termopar 2 mais expressivo, mostrando que há completa desativação nessa posição axial do leito, uma vez que o valor medido de temperatura alcança o valor da temperatura de alimentação.

Para o termopar 2, os resultados preditos pelo modelo são compatíveis com os dados experimentais, mostrando a mesma tendência de aumento. Entretanto, para o termopar 3, o aumento de temperatura predito pelo modelo é superior ao evidenciado pelos dados, embora também exista a mesma tendência. Assim, é provável que a atividade catalítica para a posição axial do termopar 3 predita pelo modelo seja menor do que a observada experimentalmente, o que leva a maiores valores de temperatura.

As medições de temperatura dos termopares 4, 5, 6 e 7 não apresentam o efeito

da desativação catalítica, apenas mostrando variações em funções das perturbações nas variáveis de entrada. Da mesma forma, os valores preditos pelo modelo não apresentam o efeito da desativação catalítica, sendo capaz de reproduzir os dados experimentais.

De forma singular, nota-se um desvio aparentemente constante entre os valores preditos pelo modelo e os dados experimentais do termopar 1. Uma possível justificativa para essa evidência deve-se ao fato de que, industrialmente, antes do início do leito catalítico, existe uma camada de inertes, que serve para sustentação do leito. Acredita-se que o termopar 1 não esteja exatamente na entrada do leito catalítico e, sim, na camada de inertes, em que não ocorre reação e portanto, desativação do catalisador. Adicionalmente, o gás sofre expansão na camada de inertes, o que faz com que a temperatura nesta região seja inferior à temperatura da carga.

É possível notar que, em função das perturbações realizadas nas variáveis de entrada, o perfil de temperatura também se modifica, atingindo novos patamares, inferiores ou superiores ao patamar anterior, a depender das condições operacionais. Verifica-se que, quanto mais próximo o termopar está do início do leito, maior também é a amplitude da resposta à perturbação, o que mostra maior sensibilidade dos termopares no início do leito em relação às variáveis de entrada. De fato, as alterações nas condições operacionais afetam o sistema reacional, que apresentam maior extensão nas posições iniciais do leito, levando a respostas mais evidentes nessas posições. Ademais, ao passo que o termopar 2 é desativado, as respostas do termopar 3 às perturbações passam a ser maiores do que as respostas do termopar 2, em consequência das reações praticamente deixarem de se processar nessas posições axiais do leito.

Com o intuito de comparar quantitativamente os valores de temperatura preditos pelo modelo e os dados experimentais, calculou-se os desvios absolutos entre esses valores ao longo do tempo, que estão contidos na Tabela 4.16. É possível notar que existem alguns pontos em que desvios para os termopares são maiores, como, por exemplo, no ponto 5. Verifica-se que, neste ponto, a pressão de alimentação atinge o seu valor máximo, em torno de 20% acima da condição de estimação do Período 3, mostrando que os parâmetros estimados para o modelo estacionário apresentam limitação de extrapolação para essa condição operacional, atribuindo tal responsabilidade para os fatores de correção do balanço de massa (f_{pM}). A Figura 4.24 apresenta a evolução temporal do fator de correção do balanço de massa, mostrando a influência das variáveis de entrada e os valores que foram calculados com correlação proposta.

Tabela 4.16: Erros absolutos de predição dos termopares.

Ponto	Tempo Adimensional ($\times 10^5$)	Desvios Absolutos dos Termopares ($\times 10^{-3}$)						
		1	2	3	4	5	6	7
1	0	2.1948	1.6964	0.0816	2.7448	4.3137	4.7108	4.4967
2	3.946	4.4797	1.4430	1.9865	0.8683	2.5637	3.2913	3.2607
3	7.892	6.3408	1.9512	1.2998	1.5126	3.1532	3.8002	3.6924
4	11.838	6.1509	3.1335	6.6329	4.4461	3.3998	3.4202	4.1606
5	15.783	4.3764	10.4719	4.3705	5.6027	5.6112	4.8428	3.4426
6	19.729	6.8540	4.6363	1.6503	5.8985	7.0480	7.5399	7.2727
7	23.675	6.6418	1.9143	4.4478	0.3295	0.6078	0.7831	0.2764
8	27.620	7.5513	6.4679	1.9896	2.5179	3.6774	3.6996	3.1716
9	31.566	5.3739	4.1966	3.9908	1.2807	2.9953	3.2421	2.9106
10	35.512	7.3448	2.6050	10.7654	3.7560	0.8360	0.3517	0.6735
11	39.458	7.4694	8.2420	10.9217	3.5737	0.5096	0.4244	0.6007
12	43.403	7.5049	5.7043	6.6958	0.4560	3.0374	3.6324	3.4461
13	47.349	6.3010	3.6359	12.3634	2.4683	1.3962	2.9977	3.5912
14	51.295	6.9321	6.0414	14.6599	3.7945	0.0553	1.1868	1.5993

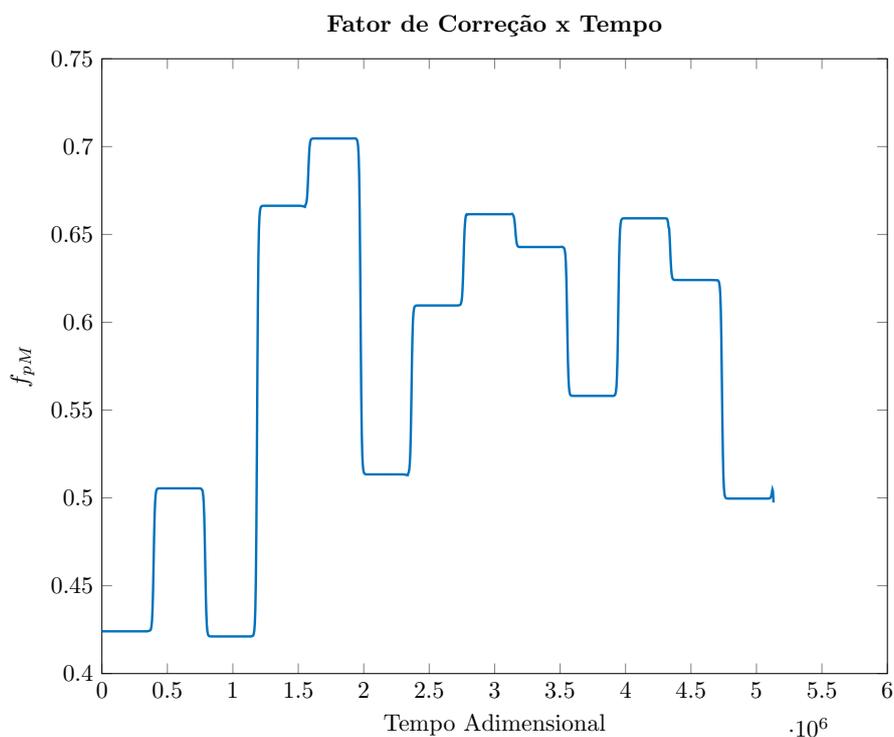


Figura 4.24: Evolução temporal do fator de correção do balanço de massa (f_{pM})

4.8 Simulação do Processo: Modelo Dinâmico

Da mesma forma como foi feito na Seção 4.5, em que foram apresentadas as variáveis de estado do modelo estacionário, são apresentadas nesta seção os resultados da simulação do modelo dinâmico, incluindo os efeitos de desativação catalítica.

A Figura 4.25 apresenta o perfil axial de atividade catalítica para diferentes

tempos considerados, que foram descritos em termos de porcentagem do tempo de campanha total. No tempo t_0 (início da simulação), a atividade catalítica é a mesma do Período 3, que foi previamente apresentada na Figura 4.21a, uma vez que esta foi utilizada como condição inicial para a atividade catalítica do modelo dinâmico. Nos primeiros 30% do tempo de campanha, verifica-se que ocorre a súbita desativação do início do leito catalítico, próxima à entrada do leito, indo do valor inicial de 0,6 até 0. Posteriormente, as frações iniciais do leito também são completamente desativadas, ocorrendo o deslocamento axial do perfil de atividade, como o efeito de uma onda, tipicamente descrita como uma “onda de desativação”, tendo desativado os primeiros 20% do leito catalítico.

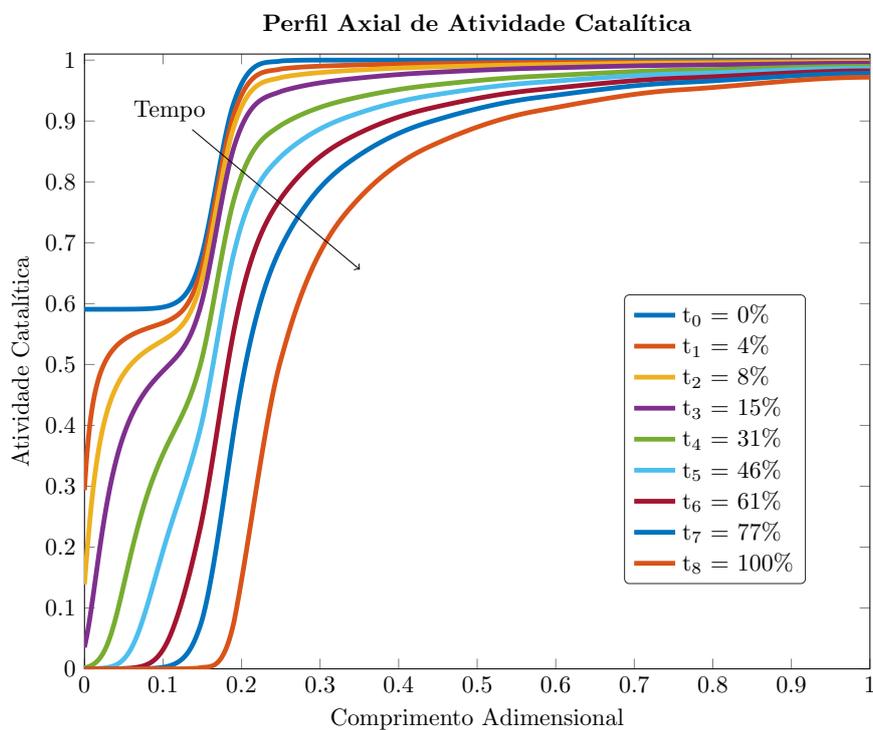


Figura 4.25: Evolução temporal do perfil axial de atividade catalítica no Reator A (em termos de % do tempo total de simulação).

Nota-se também que o efeito da desativação catalítica nas porções finais do leito é pouco significativo, atingindo valores próximos 0,97 na saída do leito. Esse resultado é uma contribuição do etanol ter sido considerado como precursor da formação de coque, pois, uma vez que as concentrações dessa espécie são maiores no início do leito, a taxa de formação de coque também será e, portanto, a desativação também será maior. Além disso, como os valores de temperatura também são maiores no início do leito, esse efeito também contribui para uma maior desativação nessa região.

O mesmo resultado pode ser visualizado quando analisa-se a Figura 4.26, mostrando a forma do perfil de atividade catalítica e os efeitos de desativação acentuados

no início do leito, enquanto a atividade no final do leito é pouco afetada, apresentando pequena redução, de forma praticamente linear em função do tempo.

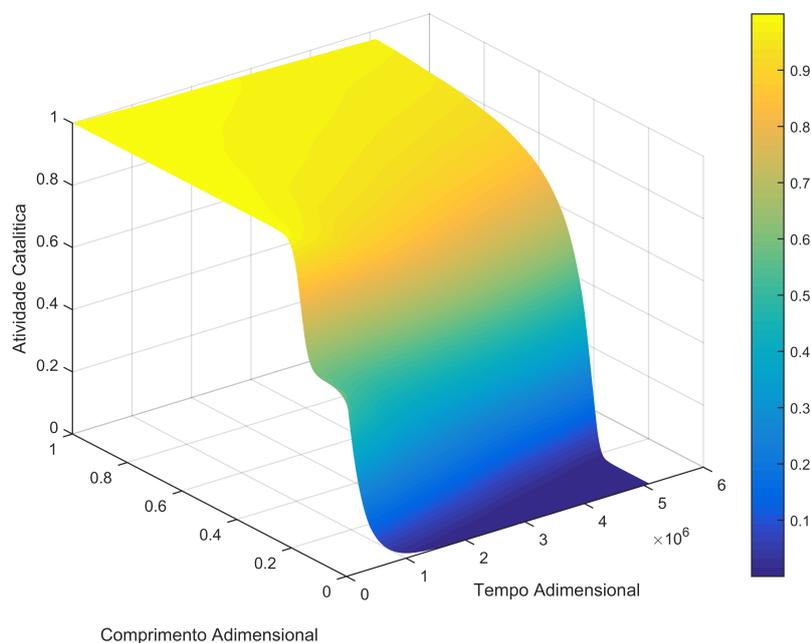


Figura 4.26: Superfície tridimensional de atividade catalítica no Reator A.

Em função da desativação catalítica ser acentuada no início do leito, as reações químicas que ocorrem nessas posições do leito também deixam de acontecer e, como a Reação 1 é a principal reação que ocorre no sistema, então o etanol também deixa de ser convertido nas porções iniciais do leito. Como o sistema reacional é globalmente endotérmico, se as reações deixam de acontecer em determinadas posições do leito, então a tendência é de que, nestas posições, ocorra o aumento da temperatura, tendendo ao valor da temperatura de alimentação.

A Figura 4.27 contém a evolução temporal do perfil axial de temperatura, mostrando que ocorre o movimento do perfil de temperatura na direção axial, em que as frações iniciais do leito atingem o valor unitário, que corresponde ao valor da alimentação do reator. De fato, o perfil de temperatura, para diferentes tempos de análise, move-se paralelamente ao perfil inicial (tempo t_0), o que concorda com o reportado no trabalho de SØRENSEN (2014), em que o movimento paralelo do perfil de temperatura indica a deposição de coque no sistema.

Da mesma forma, a Figura 4.28 apresenta a superfície tridimensional da temperatura, que mostra que as regiões iniciais do leito são as primeiras a atingir a temperatura de alimentação, evidenciando o movimento paralelo do perfil.

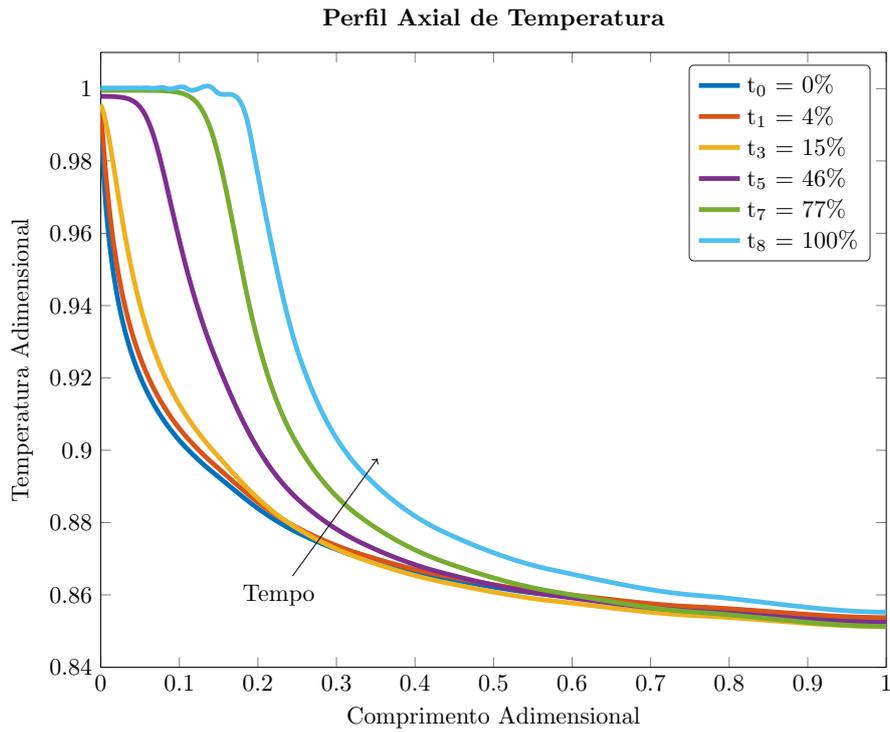


Figura 4.27: Evolução temporal do perfil de temperatura no Reator A (em termos de % do tempo total de simulação).

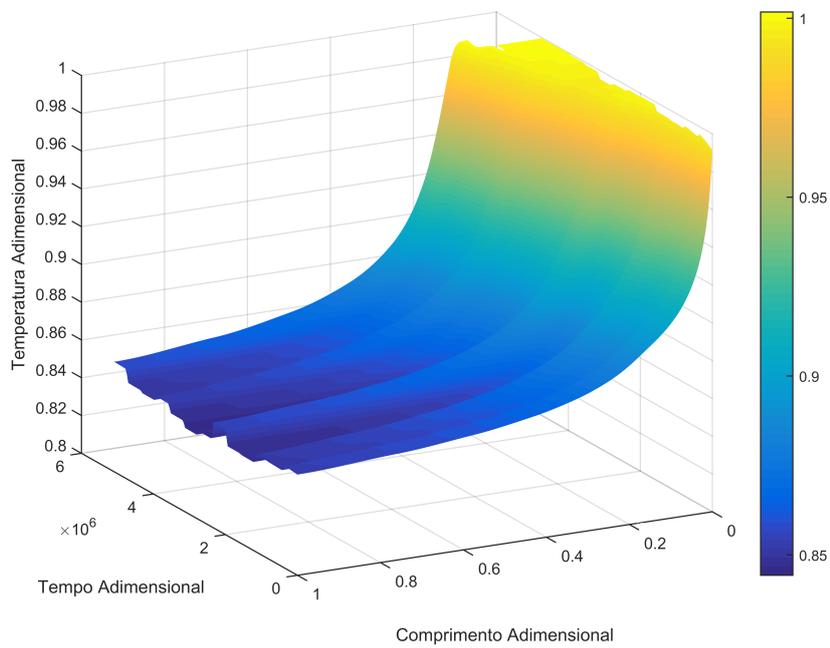


Figura 4.28: Superfície tridimensional de temperatura no Reator A.

4.8.1 Efeito da Desativação Catalítica nas Variáveis de Estado

A fim de verificar-se o efeito da desativação catalítica nas variáveis de estado, fez-se a comparação dos perfis axiais nas condições operacionais do Período 3, considerando-se o perfil inicial de atividade catalítica (estimada no Período 3) e o perfil ao final do tempo de campanha. Isso foi feito para que fossem feitas comparações das variáveis de estado nas mesmas condições operacionais, de forma que apenas fosse visualizado o efeito da desativação e não das perturbações nas variáveis de entrada.

Ao examinar a Figura 4.29, verifica-se que praticamente os primeiros 20% do leito foi desativado, pois a temperatura atingiu o valor unitário, que corresponde à temperatura de alimentação. Nota-se também que, nas posições finais do leito, os perfis são muito próximos, uma vez que a desativação nesta região é mais branda.

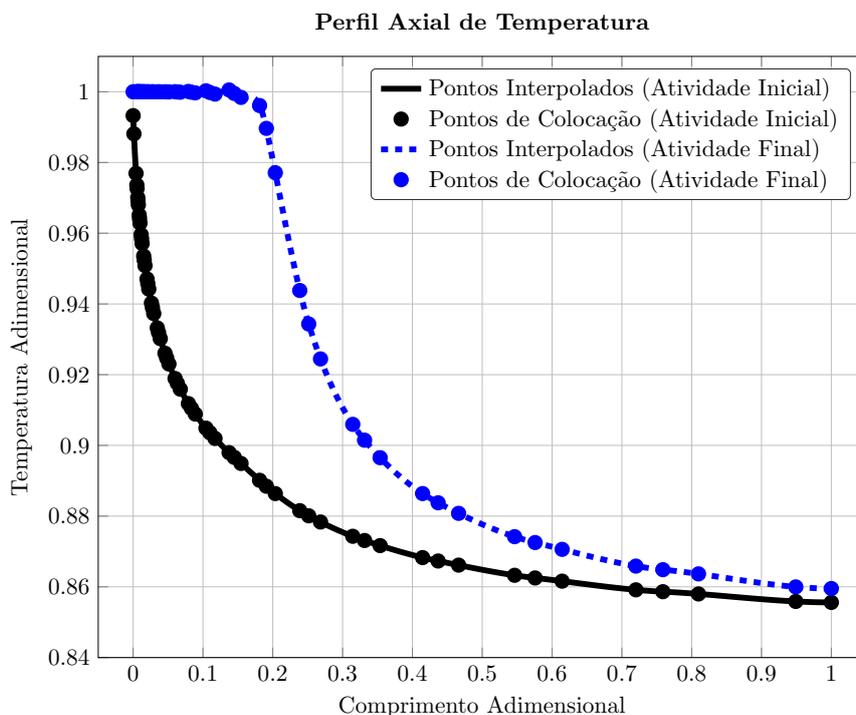


Figura 4.29: Comparação entre os perfis axiais de temperatura para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.

É importante ressaltar que, nas posições iniciais do leito, a temperatura aproxima-se de um patamar, uma vez que a atividade atingiu o valor nulo e que, portanto, não existem efeitos significativos de variação de temperatura, pois as reações deixaram de ocorrer. Entretanto, observam-se algumas oscilações do perfil de temperatura no início do leito, que são artificiais, oriundas da solução numérica do problema. Isso se deve ao fato do método numérico utilizado (colocação ortogo-

nal em elementos finitos) impor as igualdades dos valores da função e da derivada primeira da função nas fronteiras dos elementos, sendo necessário satisfazer a essas igualdades e às condições de contorno, apresentando, portanto, pequenas oscilações.

Quando analisa-se os gráficos de concentração, contidos nas Figuras 4.30 a 4.36, nota-se que, para o perfil de atividade final, nos mesmos 20% do leito em que a temperatura permanece em um patamar, as concentrações também apresentam pequenas variações nessa região, sendo iguais aos valores da alimentação ou iguais a zero, a depender se o componente está na carga do reator ou não. Esse resultado era esperado, pois, visto que as reações no início do leito deixaram de se processar, não deveria existir consumo nem geração de matéria nessa região.

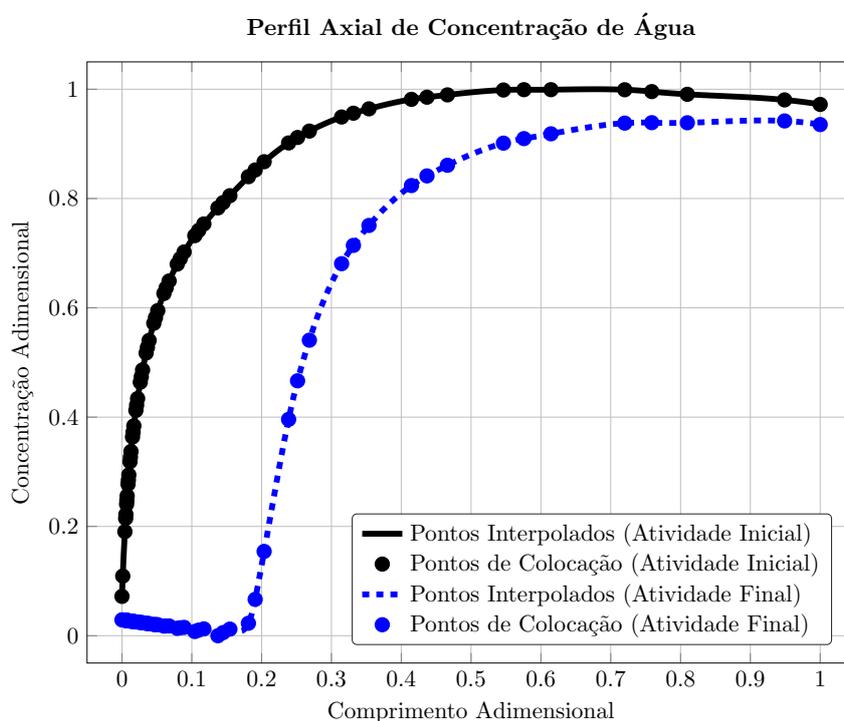


Figura 4.30: Comparação entre os perfis axiais de concentração de água para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.

As pequenas variações da concentração são observadas para a água e o etanol, que são os componentes majoritários na carga do processo. Verifica-se que, para essas espécies, há uma pequena redução da concentração, de forma linear, o que se deve à redução da pressão no leito. De fato, uma vez que a temperatura apresenta-se constante, a concentração total é influenciada apenas pela pressão total do sistema.

A análise das Figuras 4.30 a 4.36 permitem ainda visualizar que, embora os primeiros 20% do leito estejam desativados, as concentrações de todas as espécies na saída do reator são muito próximas às obtidas quando a atividade catalítica era a inicial. Esse resultado é comprovado quando examina-se a Figura 4.38, sendo

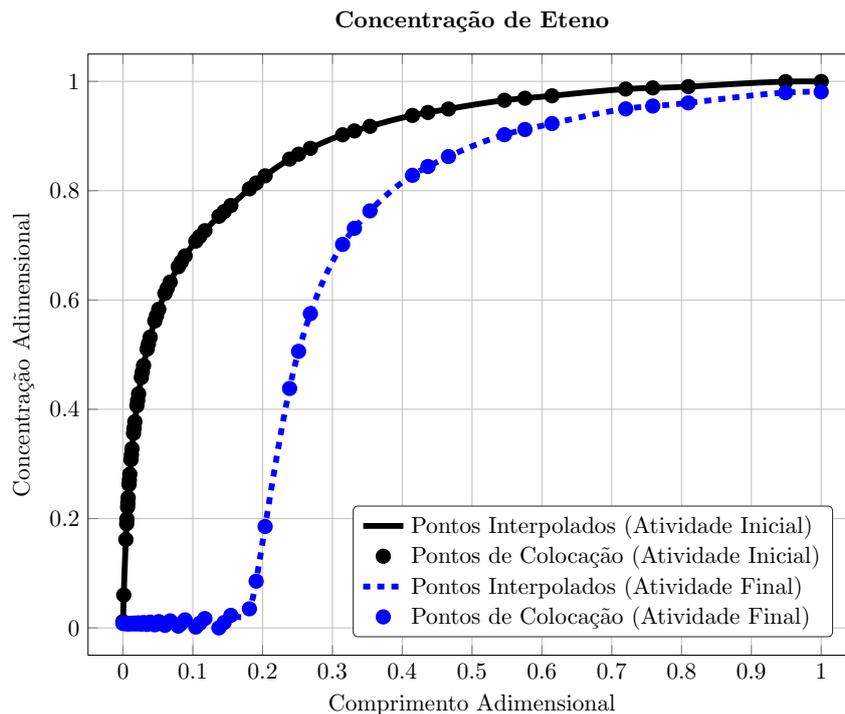


Figura 4.31: Comparação entre os perfis axiais de concentração de eteno para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.

possível perceber que as conversões na saída do reator são muito próximas para os dois perfis de atividade catalítica considerados. Como era esperado, verifica-se que a conversão é nula no início do leito, em função da desativação do catalisador.

Adicionalmente, o mesmo resultado também é visualizado através na análise da Figura 4.37, que contém o perfil de massa molar da mistura reacional. É possível observar que, para o perfil de atividade final, a massa molar da mistura permanece inalterada no início do leito, apresentando variações somente na região em que o catalisador está ativo, devido à existência das reações químicas que ainda se processam.

Como todas as variáveis de estado na saída do processo são muito próximas, é de se esperar que as variáveis de desempenho do reator também o sejam, tais como a seletividade a eteno, a produção de eteno e a conversão de etanol, a qual já foi verificada que não houve mudanças significativas.

As Figuras 4.39 e 4.40 apresentam os perfis axiais de velocidade e massa específica, mostrando as tendências inversas dessas variáveis, o que se deve à utilização da hipótese de estado quase estacionário, que não leva em conta o acúmulo de massa na equação da continuidade. Neste ponto, destaca-se que, a rigor, o balanço de massa global deveria levar em conta a perda de etanol em função do acúmulo de massa de coque no leito, já que o álcool é o precursor da desativação. Entretanto, é possível

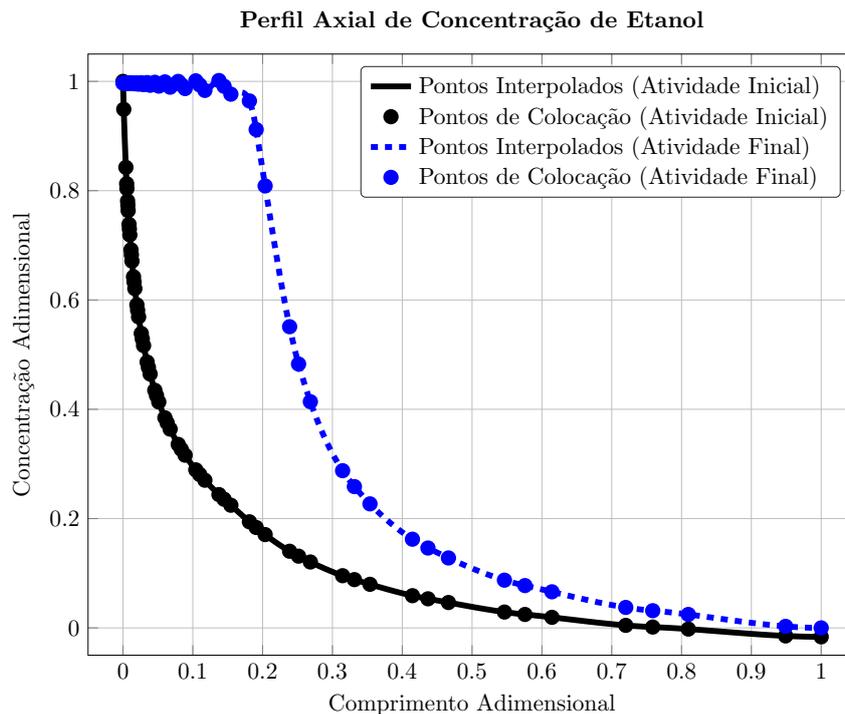


Figura 4.32: Comparação entre os perfis axiais de concentração de etanol para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.

observar que, para a extensão da desativação catalítica considerada (20 a 30% do leito), as variáveis de estado permanecem praticamente inalteradas na saída do processo, inclusive a concentração de etanol, o que é suficiente para justificar o uso da hipótese de quase estado estacionário. De fato, esse resultado traduz que a perda de etanol por acúmulo no leito é ínfima quando comparada a todo o montante de carga processada no reator em todo o tempo de campanha.

A título de curiosidade, tentou-se realizar essa análise baseada na perda de etanol com os dados industriais, a fim de que fosse possível calcular a massa de coque depositada. Os resultados mostraram que a magnitude da perda de etanol eram da mesma ordem de grandeza das flutuações e dos erros de medição de vazão e composição, o que invalida a análise realizada.

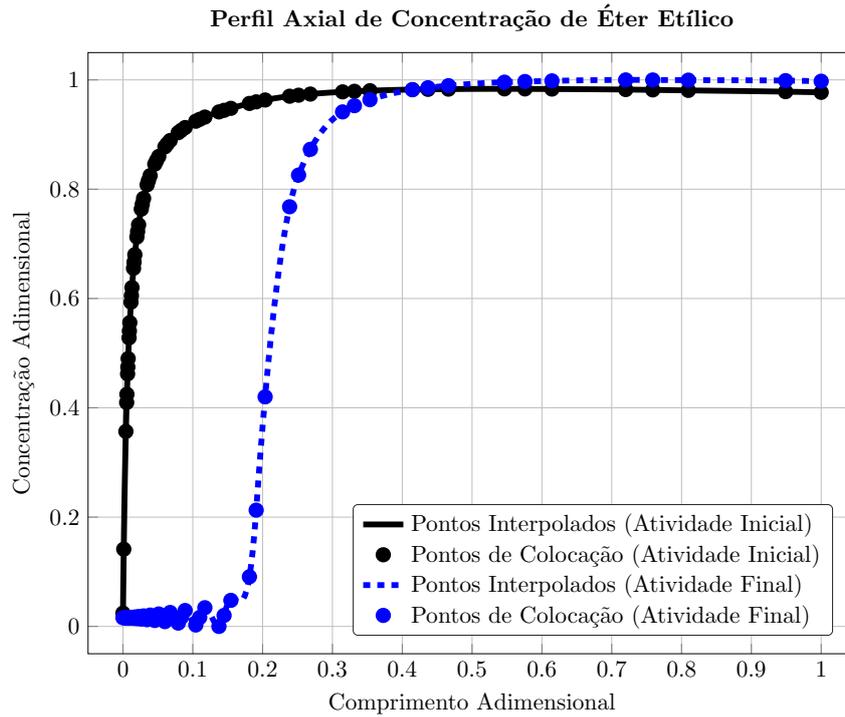


Figura 4.33: Comparação entre os perfis axiais de concentração de éter etílico para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.

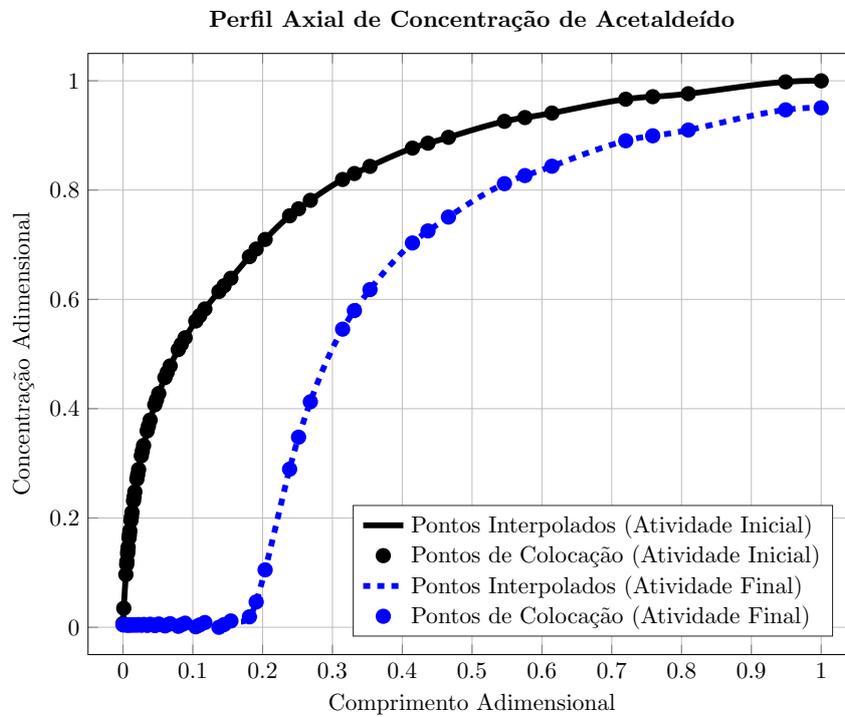


Figura 4.34: Comparação entre os perfis axiais de concentração de acetaldeído para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.

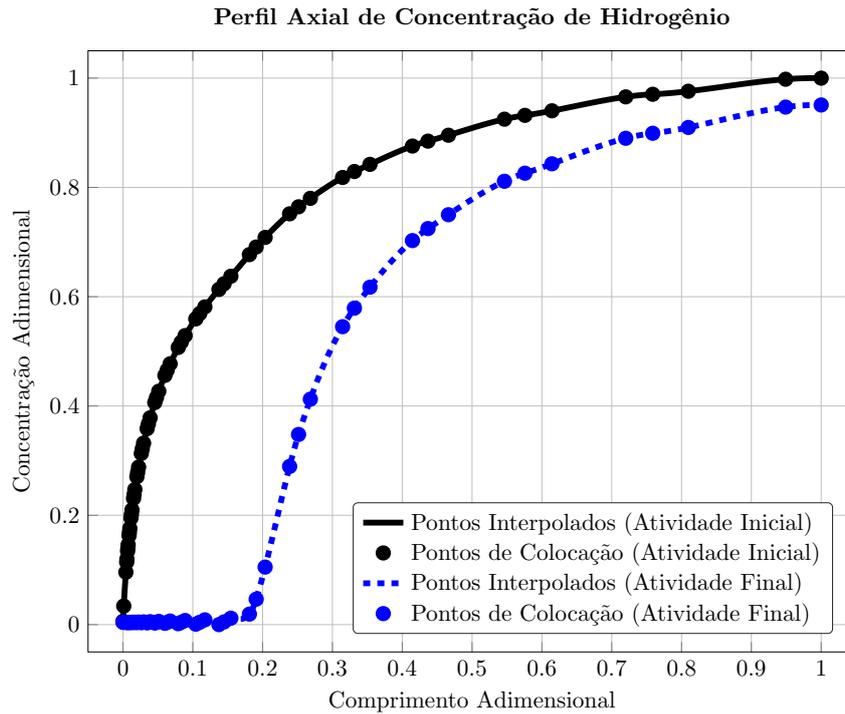


Figura 4.35: Comparação entre os perfis axiais de concentração de hidrogênio para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.

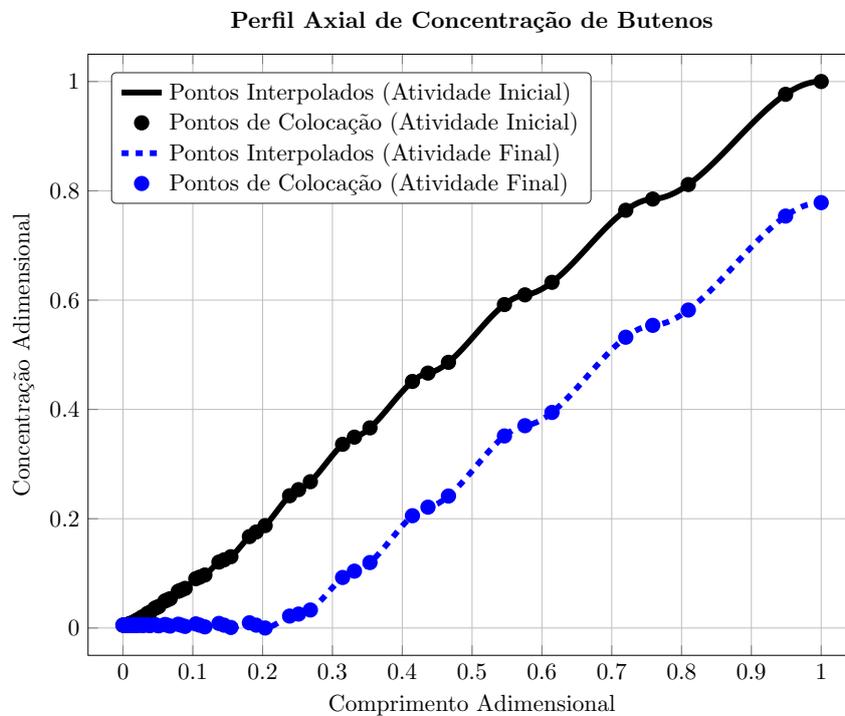


Figura 4.36: Comparação entre os perfis axiais de concentração de buteno para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.

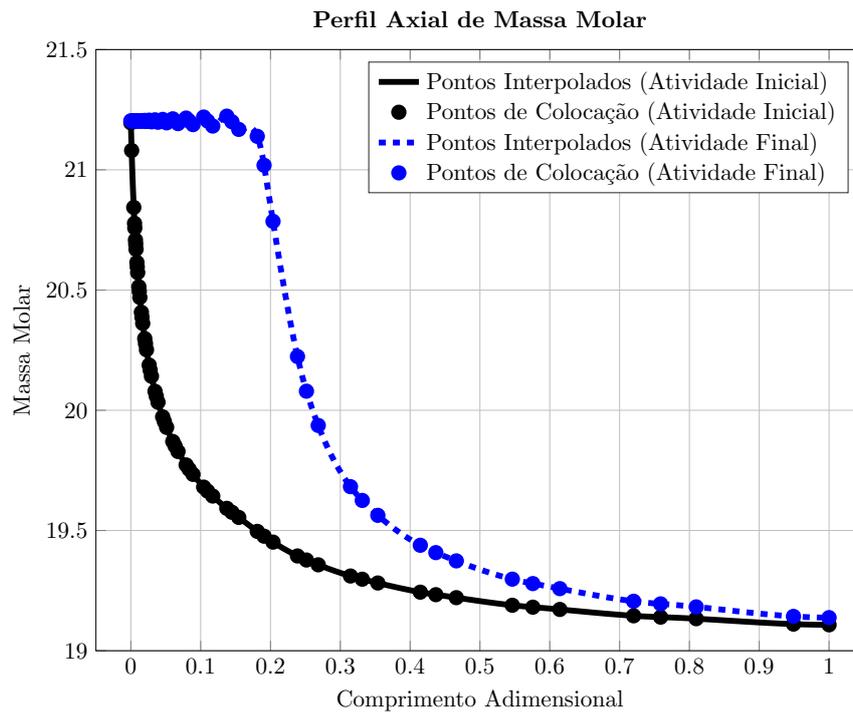


Figura 4.37: Comparação entre os perfis axiais de massa molar para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.

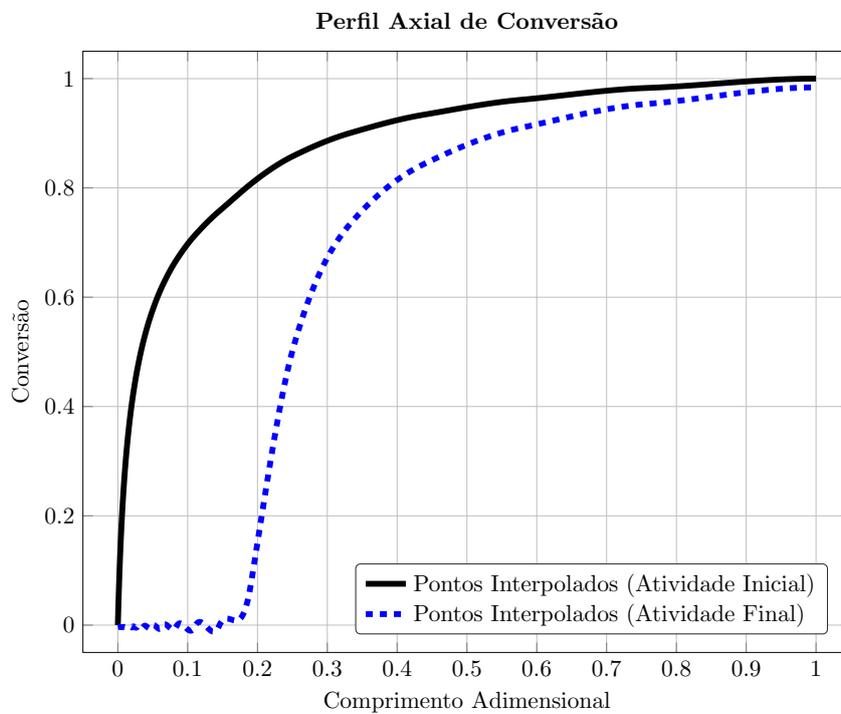


Figura 4.38: Comparação entre os perfis axiais de conversão para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.

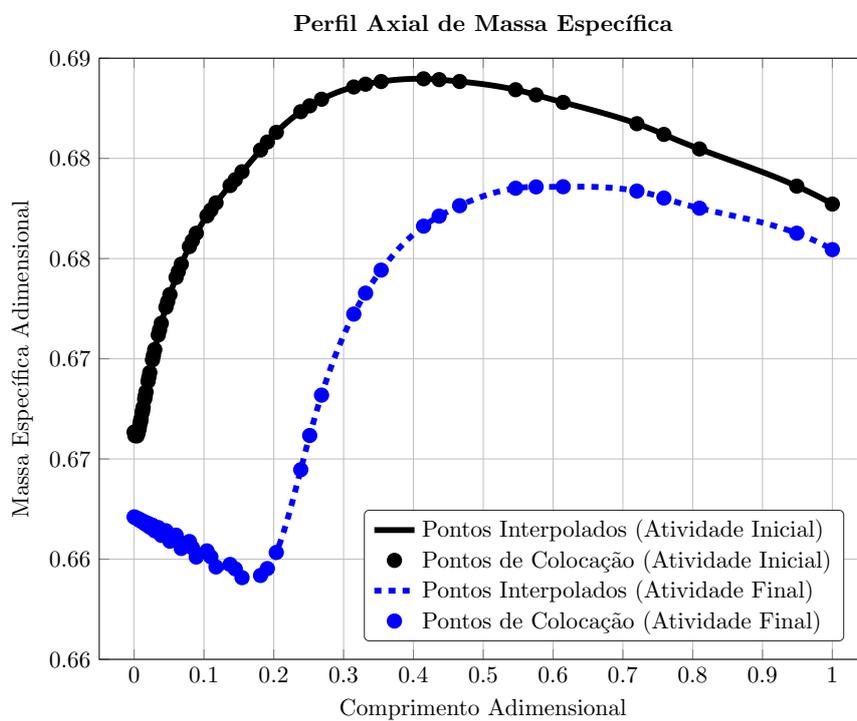


Figura 4.39: Comparação entre os perfis axiais de massa específica para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.

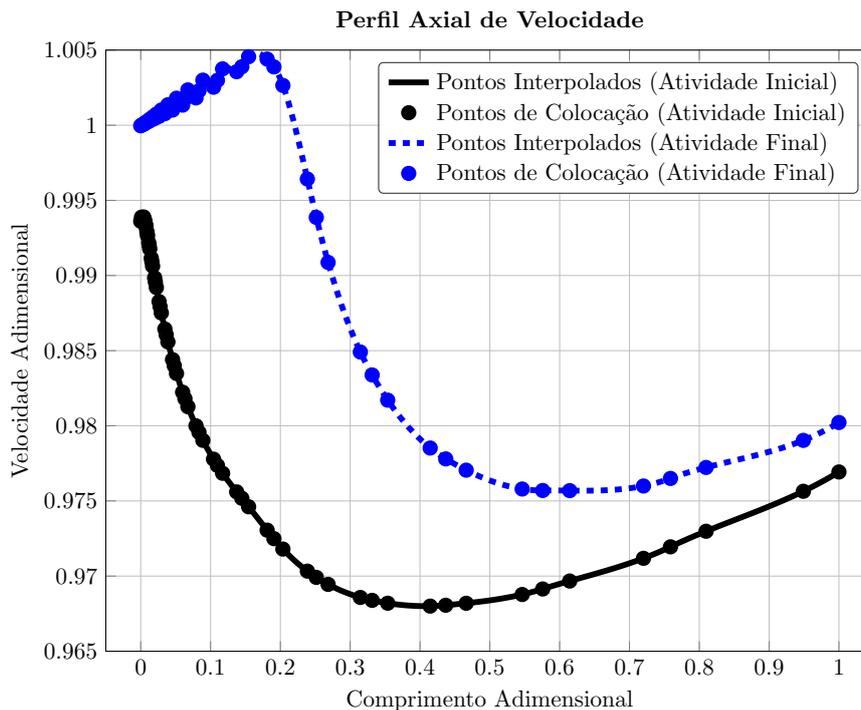


Figura 4.40: Comparação entre os perfis axiais de velocidade para as condições operacionais do Período 3 no início e no final do tempo de campanha do Reator A.

4.8.2 Efeito da Desativação Catalítica no Desempenho do Reator

Com a finalidade de avaliar o efeito da desativação catalítica nas variáveis de desempenho do reator, foi realizada a comparação da evolução temporal das variáveis produção de eteno, conversão de etanol, rendimento e seletividade a eteno para o modelo com atividade catalítica constante (igual à atividade do Período 3) e com atividade catalítica variável, sujeito às mesmas perturbações na carga mostradas na Figura 4.22. Dessa maneira, o efeito da desativação catalítica pode ser visualizado isoladamente, sendo possível verificar como a redução da atividade catalítica impacta no desempenho do reator.

Para o caso em que a atividade catalítica é constante, assume-se:

$$\frac{\partial a(t, z)}{\partial t} = 0 \quad (4.18)$$

Sujeito à condição inicial igual à atividade catalítica do Período 3.

A produção de eteno foi definida de acordo com a Equação 4.19, que é a própria

vazão molar de eteno na saída do reator.

$$\Theta_2 = F_{total}^s z_2^s \quad (4.19)$$

Em que F_{total}^s e z_2^s são a vazão molar total e a fração molar de eteno na saída do reator, respectivamente.

A conversão de etanol, em termos globais, é calculada a partir da Equação 4.20.

$$\chi_3 = \frac{F_{total}^e z_3^e - F_{total}^s z_3^s}{F_{total}^e z_3^e} \quad (4.20)$$

Define-se o rendimento a eteno como sendo o número de mols de eteno formados em relação ao número de mols de etanol consumidos, de acordo com a Equação 4.21.

$$\eta = \frac{F_{total}^s z_2^s - F_{total}^e z_2^e}{F_{total}^e z_3^e - F_{total}^s z_3^s} \quad (4.21)$$

Assumindo que a carga do processo não contém eteno, a partir da Equação 4.21 e 4.20, chega-se na seguinte relação:

$$\eta = \frac{P_2}{\chi_3} \frac{1}{F_{total}^e z_3^e} \quad (4.22)$$

Por fim, a seletividade a eteno é definida como o número de mols de eteno formados (produto desejado) em relação ao número de mols dos produtos indesejados formados, que são: água, éter etílico, acetaldeído, hidrogênio e butenos.

$$S_2 = \frac{F_{total}^s z_2^s - F_{total}^e z_2^e}{F_{total}^e (z_1^e + z_4^e + z_5^e + z_6^e + z_7^e) - F_{total}^s (z_1^s + z_4^s + z_5^s + z_6^s + z_7^s)} \quad (4.23)$$

A Figura 4.41 apresenta a conversão de etanol em função do tempo para os dois casos analisados. Verifica-se que, com o passar do tempo, a conversão para o modelo com atividade variável torna-se menor do que o modelo com atividade constante, o que era esperado, devido ao leito catalítico efetivo reduzir com o tempo, em função da desativação catalítica. Nota-se que a redução nos patamares apresenta tendência linear, o que atribui-se à dinâmica lenta do fenômeno da desativação do catalisador. Entretanto, apesar da desativação, a maior redução na conversão obtida é em torno de 1,3%, que, aparentemente, não representa um valor significativo, mantendo frações molares na saída do processo próximas à condição de atividade constante no Período 3, conforme discutido previamente. É interessante notar que a redução da

conversão no tempo também apresenta inclinações distintas em função da condição operacional empregada. Essa evidência é muito importante, pois, em função das condições operacionais, a taxa de desativação também se modifica, impactando na conversão de etanol. Assim, a manipulação das condições operacionais poderia ser realizada a fim de retardar a desativação, o que seria resultado de um problema de otimização dinâmica.

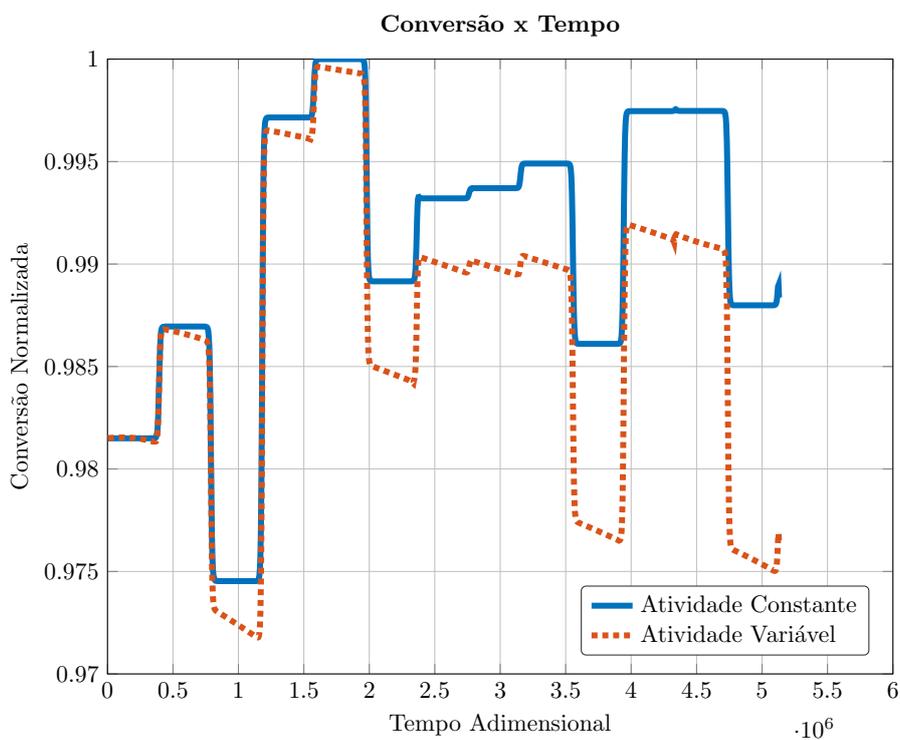


Figura 4.41: Evolução temporal da conversão do Reator A.

De fato, em função da redução da conversão, a produção de eteno apresenta tendência decrescente em função do tempo, de acordo com a Figura 4.42. Nota-se que, de forma similar à conversão, a redução da produção de eteno apresenta uma dinâmica linear em cada um dos patamares, que é praticamente imperceptível. Verifica-se que a maior redução na produção de eteno é de cerca de 1,3% no final do tempo de campanha analisado, o que não é uma perda significativa, dito que praticamente 20% do leito está comprometido e completamente desativado.

Ao examinar a Figura 4.43, verifica-se que ocorre o aumento do rendimento a eteno ao longo do tempo, embora esse aumento seja ínfimo, inferior à 0,2%. Tal evidência poderia ser justificada pela maior seletividade ao eteno, que também apresenta a tendência de aumentar com o passar do tempo, como pode ser visto na Figura 4.44. De fato, em função da desativação catalítica, a taxa de consumo do etanol pela Reação 1 seria ainda maior do que as taxas das reações paralelas, corroborando para a maior formação de eteno em detrimento aos subprodutos. Entretanto, destaca-se que tal aumento para as variáveis rendimento e seletividade é muito pequeno.

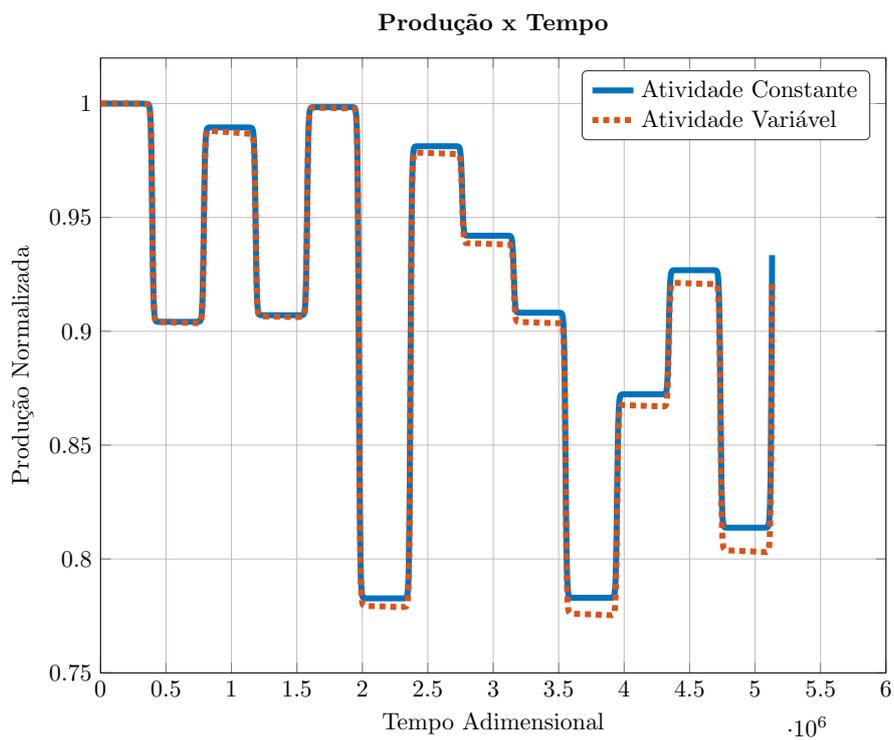


Figura 4.42: Evolução temporal da produção de eteno do Reator A.

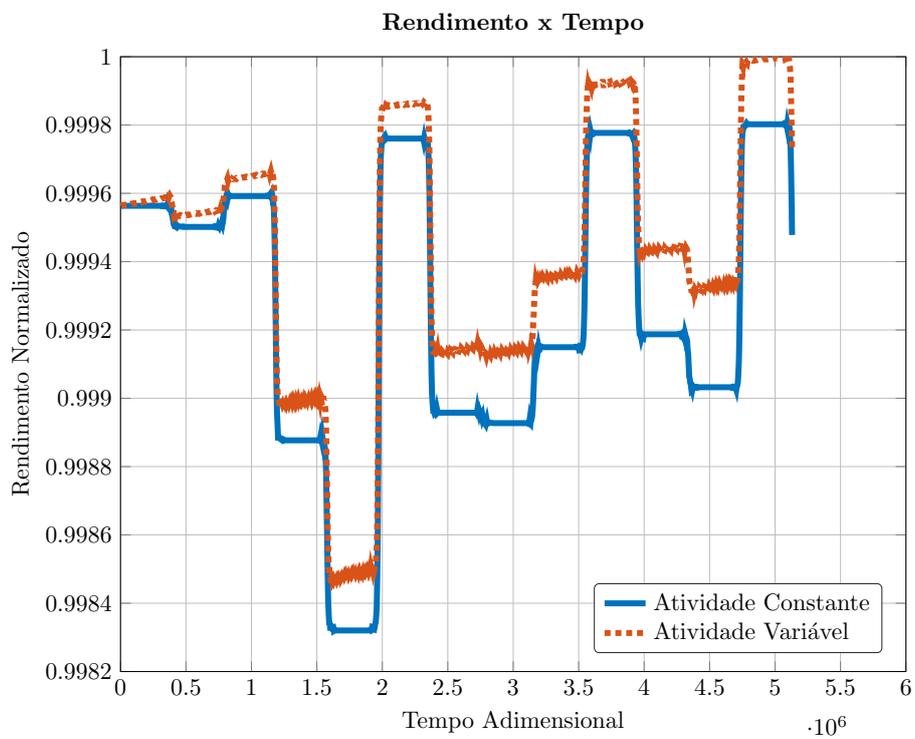


Figura 4.43: Evolução temporal do rendimento a eteno do Reator A.

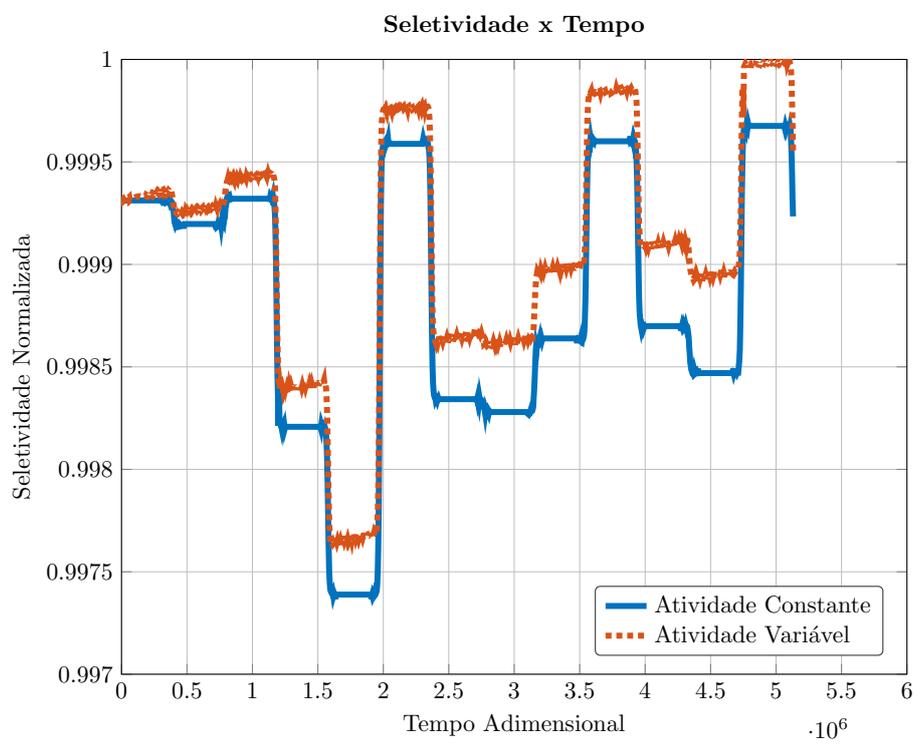


Figura 4.44: Evolução temporal da seletividade a eteno do Reator A.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, foi proposto um modelo fluidodinâmico de um reator de leito fixo baseado em primeiros princípios, considerando um modelo pseudo-homogêneo, levando em conta os balanços de massa, energia e momentum, com dispersão mássica e térmica na direção axial, resultando em um sistema de equações diferenciais parciais. O modelo cinético adotado foi o proposto inicialmente por KAGYRMANOVA *et al.* (2011) e modificado por MAIA (2015), que leva em conta sete espécies químicas, envolvidas em um sistema reacional de cinco reações. Além disso, foi proposto um modelo de desativação catalítica, tendo o etanol como precursor da formação de coque, sendo esse fenômeno presente no processo de desidratação de etanol.

Foram comparados os métodos numéricos para obter a resolução do sistema de equações diferenciais parciais, através da utilização do Método das Linhas, empregando as técnicas de discretização de Diferenças Finitas e Colocação Ortogonal em Elementos Finitos (OCFEM). Verificou-se que a solução pelo método da colocação ortogonal em elementos finitos utilizando 20 elementos e aproximações cúbicas por elemento apresentou maior acurácia e tempo computacional inferior ao método das diferenças finitas, com uma malha de 400 pontos e fórmulas centradas de quarta ordem. Além disso, mostrou-se que, para o método OCFEM, o refinamento da malha nas posições iniciais do domínio apresentou maior acurácia do que quando utilizada uma malha uniforme, sem comprometer o tempo computacional.

Os parâmetros estimados para o modelo estacionário mostraram-se significativos, apresentando uma variação máxima de 33% em torno do valor médio para a energia de ativação da Reação 2. Os parâmetros foram estimados para o Período 3, que representa uma carga de etanol moderada no processo.

A fim de aumentar a capacidade de predição do modelo, os parâmetros de correção mássica e térmica (f_{pM} e f_{pT} , respectivamente) também foram estimados nas condições operacionais dos Períodos 1 e 2, mostrando que os valores para o f_{pM} se modificam significativamente, enquanto o f_{pT} permanece praticamente constante. Assim, foi proposto uma correlação para f_{pM} em função das condições operacionais

de alimentação de cada reator, que foi feita através da introdução de um número adimensional que relaciona o tempo de residência e a razão entre a pressão e a vazão de alimentação do processo.

Verificou-se que os valores preditos pelo modelo nos Períodos 1, 2 e 3, tanto para a composição quanto para a temperatura, apresentam boa aderência aos dados experimentais, o que traduz a possibilidade de utilização do modelo proposto para etapas futuras de otimização do processo, uma vez que o modelo consegue prever as variáveis de processo em condições operacionais distintas.

O modelo para a desativação catalítica apresentado está em conformidade com os aspectos fenomenológicos compreendidos a partir dos dados experimentais do processo real. Tal modelo traz os aspectos da contribuição do etanol para desativação catalítica e o efeito atenuante que o vapor da água provoca na desativação, que também foi incorporado à modelagem.

Os resultados do modelo dinâmico, incluindo o efeito da desativação catalítica, mostrou a capacidade de predição da evolução temporal das medições de temperatura dos termopares 1 a 7, apresentando a mesma tendência observada nos dados industriais, ocorrendo a desativação completa dos primeiros 20% do leito, que correspondem à posição axial do termopar 2.

Foi possível verificar que o efeito da desativação catalítica no leito do reator estudado não causou modificações significativas na produção de eteno e na conversão de etanol, que apresentaram reduções inferiores a 1,3%. De fato, a comparação dos perfis das variáveis de estado nas condições operacionais do Período 3 considerando a atividade inicial e final mostrou que os valores na saída do reator são muito próximos, não afetando a composição, temperatura e pressão nessa posição do leito.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Para trabalhos futuros, sugere-se adicionar mais reações paralelas que ocorrem no processo em questão, buscando o desenvolvimento de mecanismos que expliquem as rotas envolvidas no complexo sistema reacional do processo de desidratação de etanol. Tal estudo poderia ser realizado em escala laboratorial, adotando-se um planejamento experimental adequado e factível, a fim de levantar as principais rotas e mecanismos cinéticos. Da mesma maneira, estudos teóricos relativos ao mecanismo da desativação catalítica poderiam ser feitos, a fim de comprovar as principais espécies envolvidas no fenômeno da desativação catalítica.

Realizar estudos de otimização estacionária, verificando as condições operacionais que aumentem a produção de eteno e de outros produtos desejados. Além das modificações de condições operacionais, novos arranjos de planta poderiam ser propostos, através de abordagens via programação não-linear inteira mista.

No que concerne o modelo dinâmico, o Método dos Volumes Finitos poderia ser aplicado a fim de comparar a qualidade da solução obtida, assim como o custo computacional associado. Além disso, poderia ser resolvido um problema de otimização dinâmica associado ao efeito da desativação catalítica, com o objetivo de se buscar políticas de alimentação do reator que venham a retardar o efeito da desativação catalítica. Ademais, o tempo de campanha ótimo poderia ser encontrado, a fim de determinar o momento correto de parar o processo para substituição do leito catalítico.

Referências Bibliográficas

- AQUINO, A. D., 1989, *Desidratação Catalítica do Etanol a Éter Etílico e Etileno em Alumina*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas.
- ARAI, H., TAKE, J.-I., SAITO, Y., et al., 1967, “Ethanol Dehydration on Alumina Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 153, n. 2, pp. 146–153.
- ARAI, H., SAITO, Y., YUKIO, Y., 1968, “Ethanol Dehydration on Alumina Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 10, n. 2, pp. 128–133.
- BANERJEE, A., SARMA, A., MUKHERJEE, P., et al., 1998, “Selective Dehydration of Ethyl Alcohol to Ethylene by Vapour Phase Catalytic Process”. In: *13th National Symposium and Silver Jubilee Symposium of Catalysis of India*, v. 113, pp. 241–245.
- BARTHOLOMEW, C. H., 2001, “Mechanisms of catalyst deactivation”, *Applied Catalysis A: General*, v. 212, n. 1–2, pp. 17 – 60. Catalyst Deactivation.
- BLEKEN, F. L., BARBERA, K., BONINO, F., et al., 2013, “Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons”, *Journal of Catalysis*, v. 307, pp. 62 – 73.
- BREY, S., KRIEGER, K. A., 1949, “The Surface Area and Catalytic Activity of Aluminum Oxide”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 703, n. 4, pp. 3637–3641.
- BROWN, T., GAMBHIR, A., FLORIN, N., et al., 2012, *Reducing CO₂ emissions from heavy industry: a review of technologies and considerations for policy makers*. Grantham Institute for Climate Changes - Imperial College.
- BRYANT, D. E., KRANICH, W. L., 1967, “Dehydration of Alcohols over Zeolite Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 8, n. 1, pp. 8–13.

- BUTT, J. B., 1997, “Catalyst deactivation: How we cannot yet subvert nature”. In: Bartholomew, C., Fuentes, G. (Eds.), *Catalyst Deactivation Proceedings of the 7th International Symposium*, v. 111, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, pp. 69 – 86.
- CHEN, D., REBO, H., GRØNVOLD, A., et al., 2000, “Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: kinetic modeling of coke formation”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35–36, pp. 121 – 135.
- CHEN, D., REBO, H. P., MOLJORD, K., et al., 1997, “The role of coke deposition in the conversion of methanol to olefins over SAPO-34”. In: Bartholomew, C., Fuentes, G. (Eds.), *Catalyst Deactivation Proceedings of the 7th International Symposium*, v. 111, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, pp. 159 – 166.
- DA COSTA, A. C. A., JUNIOR, N. P., ARANDA, D. A. G., 2010, “The situation of biofuels in Brazil: New generation technologies”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 9, pp. 3041 – 3049.
- DANCKWERTS, P., 1953, “Continuous flow systems”, *Chemical Engineering Science*, v. 2, n. 1, pp. 1 – 13.
- DE BOER, J., FAHIM, R., LINSEN, B., et al., 1967, “Kinetics of the Dehydration of Alcohol on Alumina”, *Journal of Catalysis*, v. 7, n. 2, pp. 163–172.
- DE LIMA, A. M., 2010, *Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno a partir de etanol em alumina e óxido misto de cério-zircônio*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Uberlândia.
- DO CARMO, R. W., BELLOLI, R., MORSCHBACKER, A., 2012, “Polietileno Verde”, *Centro de Tecnologia de Embalagem (CETEA): Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens*, v. 24, n. 1, pp. 1 – 5.
- FEILCHENFELD, H., 1953, “Dehydration of Ethyl Alcohol over Alumina”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 45, n. 4, pp. 855–857.
- FROMENT, G., 2001, “Modeling of catalyst deactivation”, *Applied Catalysis A: General*, v. 212, n. 1–2, pp. 117 – 128. Catalyst Deactivation.
- GAYUBO, A. G., AGUAYO, A. T., TARRIO, A. M., et al., 2001, “Kinetic Modeling for Deactivation by Coke Deposition of a HZSM-5 Zeolite Catalyst in the Transformation of Aqueous Ethanol into Hydrocarbons”. In: *Catalyst Deactivation*, v. 139, pp. 455–462.

- GAYUBO, A. G., ARANDES, J. M., OLAZAR, M., et al., 1993, “Calculation of the kinetics of deactivation by coke of a silica-alumina catalyst in the dehydration of 2-ethylhexanol”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 32, n. 3, pp. 458–465.
- GAYUBO, A. G., ALONSO, A., VALLE, B., et al., 2011, “Kinetic modelling for the transformation of bioethanol into olefins on a hydrothermally stable Ni–HZSM-5 catalyst considering the deactivation by coke”, *Chemical Engineering Journal*, v. 167, n. 1, pp. 262 – 277.
- HARO, P., OLLERO, P., TRIPPE, F., 2013, “Technoeconomic assessment of potential processes for bio-ethylene production”, *Fuel Processing Technology*, v. 114 (out.), pp. 35–48.
- HAW, J., MARCUS, D., 2005, “Well-defined (supra)molecular structures in zeolite methanol-to-olefin catalysis”, *Topics in Catalysis*, v. 34, n. 1-4, pp. 41–48.
- HIRA, A., DE OLIVEIRA, L. G., 2009, “No substitute for oil? How Brazil developed its ethanol industry”, *Energy Policy*, v. 37, n. 6, pp. 2450 – 2456. China Energy Efficiency.
- INGRAM, C. W., LANCASHIRE, R. J., 1995, “On the formation of C3 hydrocarbons during the conversion of ethanol using H-ZSM-5 catalyst”, v. 31, n. 4, pp. 395–403.
- JEWUR, S. S., 1984, “JEWUR.1984 - Conversão catalítica do etanol.pdf”, *Química Nova*, v. 7, n. 2, pp. 67–79.
- KAGYRMANOVA, A., CHUMACHENKO, V., KOROTKIKH, V., et al., 2011, “Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation”, *Chemical Engineering Journal*, v. 176-177 (dez.), pp. 188–194.
- KNOZINGER, H., RAINER, K., 1966, “The Dehydration of Alcohols over Alumina”, *Journal of Catalysis*, v. 5, n. 2, pp. 264–270.
- LANGMUIR, I., 1908, “The Velocity of Reactions in Gases Moving Through Heated Vessels and the Effect of Convection and Diffusion”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 30, n. 11, pp. 1742–1754.
- MAIA, J. G. S. S., 2015, *Modelagem e Simulação do Processo de Desidratação do Etanol a Eteno*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

- MARCHI, A., FROMENT, G., 1991, “Catalytic conversion of methanol to light alkenes on {SAPO} molecular sieves”, *Applied Catalysis*, v. 71, n. 1, pp. 139 – 152.
- MATACHOWSKI, L., ZIMOWSKA, M., MUCHA, D., et al., 2012, “Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ salt in nitrogen and air atmospheres”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 123-124 (jul.), pp. 448–456.
- MÜLLER, S., LIU, Y., VISHNUVARTHAN, M., et al., 2015, “Coke formation and deactivation pathways on H-ZSM-5 in the conversion of methanol to olefins”, *Journal of Catalysis*, v. 325, pp. 48 – 59.
- MORRIS, H. E., 1932, “Reactions of Ethyl Alcohol”, *Chemical Reviews*, v. 10, n. 3, pp. 465–506.
- MORSCHBACKER, A., 2009, “Bio-Ethanol Based Ethylene”, *Polymer Reviews*, v. 49, n. 2 (maio), pp. 79–84.
- NELDER, J., MEAD, R., 1965, “A simplex method for function minimization”, *Computer Journal*, v. 7, n. 4, pp. 308–313.
- OUDEJANS, J., OOSTERKAMP, V., BEKKUM, H., 1982, “Conversion of Ethanol Over Zeolite H-ZSM-5 in the Presence of Water”, *Applied Catalysis*, v. 3, n. 2, pp. 109–115.
- PEASE, R. N., YUNG, C. C., 1924, “The Catalytic Dehydration of Ethyl Alcohol and Ether by Alumina”, *Journal of American Chemical Society*, v. 46, pp. 390–403.
- PERRONE, O. V., SILVA, A. P., 2013, *Processos Petroquímicos*. 1 ed. Rio de Janeiro, Synergia.
- PINTO, J. C., SCHWAAB, M., 2007, *Análise de Dados Experimentais I*. 1 ed. Rio de Janeiro, E-Papers.
- POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O’CONNELL, J. P., 2000, *The Properties of Gases and Liquids*. 5 ed. New York, McGraw-Hill.
- PORTAL BRASIL, 2011. “Etanol”. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/11/etanol>>.
- SCHULZ, H., SIWEI, Z., BAUMGARTNER, W., 1987, “Coke Forming Reactions During Methanol Conversion on Zeolite Catalysts”. In: Delmon, B.,

- Froment, G. (Eds.), *Catalyst Deactivation 1987 Proceedings of the 4th International Symposium*, v. 34, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, pp. 479 – 492.
- SCHULZ, H., 2010, ““Coking” of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and {MTG} processes”, *Catalysis Today*, v. 154, n. 3–4, pp. 183 – 194. Eleventh International Symposium on Catalyst Deactivation , Delft(The Netherlands,) October 25-28, 2009.
- SECCHI, A. R., 2007. “Differential-Algebraic System Solver in C”. Disponível em: <<http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric/>>.
- SOARES, R. P., SECCHI, A. R., 2003, “EMSO: A New Environment for Modelling, Simulation and Optimisation”, *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, v. 13, pp. 947–952.
- SØRENSEN, M. D. P., 2014, “Deactivation models by fitting the progression of temperature profiles – Coking model for the {MTG} process in adiabatic reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 106, pp. 126 – 135.
- STAUFFER, J. E., KRANICH, W., 1962, “Kinetics of the catalytic dehydration of primary alcohols”, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, v. 1, n. 2, pp. 107–111.
- TALUKDAR, A. K., BHATTACHARYYA, K. G., SIVASANKER, S., 1997, “HZSM-5 catalysed conversion of aqueous ethanol to hydrocarbons”, *Applied Catalysis A: General*, v. 148, n. 2 (jan.), pp. 357–371.
- THINNES, B., 2012, “Bio-based polymers could be next big thing”, *Hydrocarbon Processing*. Disponível em: <<http://www.hydrocarbonprocessing.com/Article/2966827/Bio-based-polymers-could-be-next-big-thing.html>>.
- XIN, H., LI, X., FANG, Y., et al., 2014, “Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites”, *Journal of Catalysis*, v. 312 (abr.), pp. 204–215.
- ZHANG, X., WANG, R., YANG, X., et al., 2008, “Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene”, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 116, n. 1-3 (dez.), pp. 210–215.

Apêndice A

Algumas Demonstrações

A.1 Relação Entre as Velocidades Médias Mássica e Molar

As velocidades médias molares e mássicas são definidas de acordo com as Equações A.1 e A.2, respectivamente.

$$v^* = \frac{\sum_{j=1}^{nc} C_i v_i}{\sum_{j=1}^{nc} C_i} \quad (\text{A.1})$$

$$v = \frac{\sum_{j=1}^{nc} \rho_i v_i}{\sum_{j=1}^{nc} \rho_i} \quad (\text{A.2})$$

Os fluxos difusivos em termos molares e mássicos são definidos também em relação às velocidades médias molar ou mássica, de acordo com as Equações A.3, A.4, A.6 e A.5, respectivamente.

Fluxo molar difusivo em relação à velocidade média molar:

$$J_i^* = C_i (v_i - v^*) \quad (\text{A.3})$$

Fluxo molar difusivo em relação à velocidade média mássica:

$$J_i = C_i (v_i - v) \quad (\text{A.4})$$

Fluxo mássico difusivo em relação à velocidade média mássica:

$$j_i^* = \rho_i (v_i - v^*) \quad (\text{A.5})$$

Fluxo mássico difusivo em relação à velocidade média mássica:

$$j_i = \rho_i (v_i - v) \quad (\text{A.6})$$

Pelas definições das velocidades médias molar e mássica, pode-se obter a relação entre essas velocidades. Assim, subtraindo as Equações A.1 e A.2, tem-se:

$$\begin{aligned}
 v^* - v &= \frac{\sum_{j=1}^{nc} C_j v_j}{\sum_{j=1}^{nc} C_j} - \frac{\sum_{j=1}^{nc} \rho_j v_j}{\sum_{j=1}^{nc} \rho_j} \\
 &= \frac{\sum_{j=1}^{nc} C_j v_j}{C} - \frac{\sum_{j=1}^{nc} \rho_j v_j}{\rho} \\
 &= \frac{\sum_{j=1}^{nc} C_j v_j}{C} - \frac{\sum_{j=1}^{nc} C_j M_j v_j}{\sum_{j=1}^{nc} C_j M_j} \\
 &= \frac{\sum_{j=1}^{nc} C_j v_j}{C} \left[\frac{\sum_{j=1}^{nc} C_j M_j}{\sum_{j=1}^{nc} C_j M_j} \right] - \frac{\sum_{j=1}^{nc} C_j M_j v_j}{\sum_{j=1}^{nc} C_j M_j} \\
 &= M_M \frac{\sum_{j=1}^{nc} C_j v_j}{\sum_{j=1}^{nc} C_j M_j} - \frac{\sum_{j=1}^{nc} C_j M_j v_j}{\sum_{j=1}^{nc} C_j M_j} \\
 &= \frac{\sum_{j=1}^{nc} C_j v_j (M_M - M_j)}{\rho}
 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Usando a definição do fluxo molar em relação à velocidade média molar (Equação A.3), tem-se:

$$C_i v_i = J_i^* + C_i v^* \quad (\text{A.8})$$

Então:

$$\rho (v^* - v) = \sum_{j=1}^{nc} (J_j^* + C_j v^*) (M_M - M_j) \quad (\text{A.9})$$

Expandindo os termos, tem-se:

$$\rho (v^* - v) = M_M \sum_{j=1}^{nc} J_j^* - \sum_{j=1}^{nc} J_j^* M_j + M_M \sum_{j=1}^{nc} C_j v^* - \sum_{j=1}^{nc} C_j v^* M_j \quad (\text{A.10})$$

Por definição:

$$\sum_{j=1}^{nc} J_j^* = 0 \quad (\text{A.11})$$

$$M_M \sum_{j=1}^{nc} C_j v^* = M_M v^* \sum_{j=1}^{nc} C_j = \rho v^* \quad (\text{A.12})$$

$$\sum_{j=1}^{nc} C_j v^* M_j = v^* \sum_{j=1}^{nc} C_j M_j = \rho v^* \quad (\text{A.13})$$

Portanto:

$$\rho (v^* - v) = - \sum_{j=1}^{nc} J_j^* M_j \quad (\text{A.14})$$

A.2 Equação da Continuidade por Espécie em termos da Velocidade Média Mássica

A equação da continuidade obtida em termos molares é escrita em relação ao fluxo molar total, como segue na Equação A.15.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla N_i = R_i \quad (\text{A.15})$$

É conveniente expressar a equação da continuidade em relação à velocidade média mássica, uma vez que ela também aparece nas equações de conservação de energia e conservação de momentum.

Usando a definição do fluxo molar em relação à velocidade média molar (Equação A.3), tem-se:

$$J_i^* = C_i (v_i - v^*) \quad (\text{A.16})$$

Usando a relação obtida entre as velocidades média molar e mássica (Equação A.14), tem-se:

$$\begin{aligned}
J_i^* &= C_i \left[v_i - \left(v - \frac{\sum_{j=1}^{nc} J_j^* M_j}{\rho} \right) \right] \\
&= C_i \left[v_i - \left(v - \frac{\sum_{j=1}^{nc} C_j (v_j - v^*) M_j}{\rho} \right) \right] \\
&= C_i v_i - C_i v + \frac{C_i}{\rho} \sum_{j=1}^{nc} C_j v_j M_j - \frac{C_i}{\rho} \sum_{j=1}^{nc} C_j v^* M_j
\end{aligned} \tag{A.17}$$

Ou ainda:

$$J_i^* = C_i v_i - C_i v + \frac{C_i}{\rho} \sum_{j=1}^{nc} \rho_j v_j - \frac{C_i v^*}{\rho} \sum_{j=1}^{nc} \rho_j \tag{A.18}$$

Logo:

$$J_i^* = C_i (v_i - v) + C_i (v - v^*) \tag{A.19}$$

Usando a definição do fluxo difusivo molar em relação à velocidade média mássica (Equação A.4), tem-se:

$$J_i^* = J_i + C_i (v - v^*) \tag{A.20}$$

Substituindo a Equação A.20 na Equação 3.12, tem-se:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(C_i v^*) = -\nabla(J_i + C_i (v - v^*)) + R_i \tag{A.21}$$

Ou ainda:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(C_i v^*) = -\nabla(J_i) - \nabla(C_i v) + \nabla(C_i v^*) + R_i \tag{A.22}$$

Portanto, a equação da continuidade para o componente i em termos da velocidade média mássica torna-se:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(C_i v) = -\nabla(J_i) + R_i \tag{A.23}$$

Quando os fluxos difusivos são descritos de acordo com a Lei de Fick, pode-se es-

crever as Equações A.24 e A.25.

$$J_i^* = -C D_{i,m} \nabla x_i \quad (\text{A.24})$$

$$j_i = -\rho D_{i,m} \nabla w_i. \quad (\text{A.25})$$

Em que x_i e w_i são frações molares e mássica, respectivamente.

Por outro lado, os fluxos difusivos molar e mássico em relação à mesma velocidade (molar ou mássica) se relacionam através da massa molar do componente i, ou seja:

$$j_i^* = M_i J_i^* \quad (\text{A.26})$$

$$j_i = M_i J_i \quad (\text{A.27})$$

Usando a Lei de Fick, tem-se:

$$M_i J_i = -\rho D_{i,m} \nabla w_i \quad (\text{A.28})$$

Assim:

$$J_i = -\rho D_{i,m} \nabla \left(\frac{w_i}{M_i} \right) \quad (\text{A.29})$$

Usando a definição da fração mássica:

$$J_i = -\rho D_{i,m} \nabla \left(\frac{\rho_i}{\rho M_i} \right) \quad (\text{A.30})$$

Então:

$$J_i = -\rho D_{i,m} \nabla \left(\frac{C_i}{\rho} \right) \quad (\text{A.31})$$

Finalmente, a equação da continuidade para o componente i em termos da velocidade média mássica torna-se:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(C_i v) = \nabla \left[\rho D_{i,m} \nabla \left(\frac{C_i}{\rho} \right) \right] + R_i \quad (\text{A.32})$$

Outra forma de obter a equação da continuidade conforme apresentada na Equação A.32 é a partir da equação da continuidade em termos mássicos, apresentada na Equação A.33.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla(\rho_i v) = \nabla [\rho D_{i,m} \nabla w_i] + r_i \quad (\text{A.33})$$

Dividindo a Equação A.33 pela massa molar do componente i , tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho_i}{M_i} \right) + \nabla \left(\frac{\rho_i}{M_i} v \right) &= \nabla \left[\rho D_{i,m} \nabla \left(\frac{w_i}{M_i} \right) \right] + \frac{r_i}{M_i} \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla (C_i v) &= \nabla \left[\rho D_{i,m} \nabla \left(\frac{\rho_i}{\rho M_i} \right) \right] + \frac{r_i}{M_i} \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla (C_i v) &= \nabla \left[\rho D_{i,m} \nabla \left(\frac{C_i}{\rho} \right) \right] + R_i \end{aligned} \quad (\text{A.34})$$

A.3 Condição de Contorno para as Espécies em termos da Velocidade Média Mássica

Impondo a igualdade de fluxo de matéria $z = 0$, tem-se:

$$N_{i,f}(t) = N_i(0, t) \quad (\text{A.35})$$

O fluxo molar total pode ser escrito pelas contribuições advectiva e difusiva do sistema, de forma que:

$$N_i = C_i v^* + J_i^* \quad (\text{A.36})$$

Usando a Equação A.20, que representa a relação entre os fluxos molares difusivos em relação à velocidade média molar e mássica, tem-se:

$$N_i = C_i v^* + (J_i + C_i (v - v^*)) \quad (\text{A.37})$$

Resultando em:

$$N_i = C_i v + J_i \quad (\text{A.38})$$

A Equação A.38 é a forma correta de escrever o fluxo molar total em relação à velocidade média mássica. Assim, retornando à Equação A.39, chega-se à condição de contorno em termos da velocidade média mássica.

$$N_{i,f}(t) = N_i(0, t) \quad (\text{A.39})$$

$$C_{i,f}(t) v_f(t) = C_i(0, t) v_z(0, t) + J_i \quad (\text{A.40})$$

Assumindo a hipótese de que o fluxo difusivo é dado pela Lei de Fick, então, chega-se à Equação 3.19.

$$C_{i,f}(t) v_f(t) = C_i(0, t) v_z(0, t) - \rho D_M \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{C_i}{\rho} \right) \Big|_{z=0} \quad (\text{A.41})$$

A.4 Condição de Contorno para a Temperatura escrita em Termos de Energia

De forma análoga à dedução feita para a condição de contorno para a concentração das espécies, para a energia, também impõe-se a igualdade de fluxo em $z = 0$:

$$\Theta_f(t) = \Theta(0, t) \quad (\text{A.42})$$

O fluxo de energia também pode ser escrito pela contribuição convectiva e pela contribuição difusiva, sendo possível escrever:

$$\rho_f(t) v_f(t) \hat{e}_f(t) = \rho_M(0, t) v_z(0, t) \hat{e}(0, t) - \hat{q}(0, t) \quad (\text{A.43})$$

Admitindo que a energia específica do fluido (\hat{e}) pode ser escrita em termos da energia interna (\hat{u}), desprezando as variações de energia potencial e cinética, então, é possível escrever:

$$\rho_f(t) v_f(t) \hat{u}_f(t) = \rho_M(0, t) v_z(0, t) \hat{u}(0, t) - \hat{q}(0, t) \quad (\text{A.44})$$

Além disso, é possível escrever a energia interna em termos da entalpia (\hat{h}), através do uso da Transforma de Legendre. Logo:

$$\rho_f(t) v_f(t) \left(\hat{h}_f(t) - \frac{P_f(t)}{\rho_f(t)} \right) = \rho_M(0, t) v_z(0, t) \left(\hat{h}(0, t) - \frac{P(0, t)}{\rho_M(0, t)} \right) - \hat{q}(0, t) \quad (\text{A.45})$$

Ou ainda:

$$\rho_f(t) v_f(t) \hat{h}_f(t) = \rho_M(0, t) v_z(0, t) \hat{h}(0, t) + [P_f(t) v_f(t) - P(0, t) v_z(0, t)] - \hat{q}(0, t) \quad (\text{A.46})$$

É interessante perceber que a Equação A.46 traz o efeito da energia mecânica no sistema, relativo aos efeitos do trabalho de fluxo, representados pelo termo $[P_f(t) v_f(t) - P(0, t) v_z(0, t)]$. Além disso, a Equação A.46 é genérica, no sentido de que nenhuma hipótese adicional foi feita, como por exemplo, gás ideal, velocidade

constante, pressão constante ou qualquer outra simplificação, sendo possível aplicar a qualquer sistema.

Se o termo difusivo (\hat{q}) for admitido como sendo representado pela Lei de Fourier, então, é possível escrever a forma final da condição de contorno, dada pela Equação A.47:

$$\rho_f(t) v_f(t) \hat{h}_f(t) = \rho_M(0, t) v_z(0, t) \hat{h}(0, t) + [P_f(t) v_f(t) - P(0, t) v_z(0, t)] - k_H \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (\text{A.47})$$

A.5 Equação da Continuidade e da Conservação Momentum em Meios Porosos

A.5.1 Equação da Continuidade

Em meios porosos, a equação da continuidade é escrita conforme a Equação A.48.

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho q) = 0 \quad (\text{A.48})$$

Em que q é a velocidade superficial, que é definida como sendo:

$$q = \varepsilon v \quad (\text{A.49})$$

sendo v a velocidade intersticial.

A.5.2 Equação da Conservação de Momentum

A equação de conservação de momentum é escrita como sendo:

$$\frac{\partial(\rho \varepsilon v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \varepsilon v v) = -\nabla(\varepsilon P) - \nabla \cdot (\varepsilon \tau) + \varepsilon F_R + \varepsilon \rho g \quad (\text{A.50})$$

Define-se F como sendo a força resistiva, que representa as forças de atrito entre o meio poroso e o fluido.

Expandindo o membro esquerdo da equação A.50 e usando a Equação A.48, tem-se:

$$\varepsilon \rho \frac{\partial v}{\partial t} + \varepsilon \rho v \nabla v = -\nabla(\varepsilon P) - \nabla \cdot (\varepsilon \tau) + \varepsilon F_R + \varepsilon \rho g \quad (\text{A.51})$$

O tensor das tensões (T) é escrito como sendo a contribuição das tensões cisa-

lhantes (τ) e tensões normais (σ), ou seja:

$$T = \tau + \sigma I \quad (\text{A.52})$$

Em que I é a matriz identidade.

Para um fluido newtoniano, o tensor das tensões pode ser escrito como sendo:

$$T = \mu [\nabla \cdot (v) + \nabla \cdot (v)^T] - \left(\frac{2}{3}\mu - k\right) (\nabla \cdot v) I \quad (\text{A.53})$$

Em que k é a viscosidade dilatacional, que é uma propriedade adicional para fluidos newtonianos, sendo identicamente nula para gases monoatômicos ideais e fluidos incompressíveis.

A força resistiva pode ser escrita como sendo:

$$F_R = -\frac{\mu\varepsilon}{K} (v - v_s) - \rho \frac{\varepsilon^2 F_\varepsilon}{\sqrt{K}} (v - v_s) |v - v_s| \quad (\text{A.54})$$

Em que K é a permeabilidade do meio, v_s é a velocidade do sólido e F_ε é a função geométrica do meio poroso.

A Equação A.54 é chamada de Forma Quadrática de Forchhmeier. De fato, o primeiro termo do lado esquerdo dessa equação é a Lei de Darcy para escoamento em meios viscosos, que descreve satisfatoriamente o escoamento em baixas velocidades.

A permeabilidade (K) e a função geométrica do meio (F_ε) podem ser descritas pelas relações de Ergun, conforme as Equações A.55 e A.56.

$$K = \frac{\varepsilon^3 d_p^2}{150(1 - \varepsilon)^2} \quad (\text{A.55})$$

$$F_\varepsilon = \frac{1,75}{\sqrt{150\varepsilon^3}} \quad (\text{A.56})$$

Assim, a Equação A.54 é reescrita como sendo:

$$F_R = -150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \frac{\mu}{(\psi_p d_p)^2} (v - v_s) - 1,75 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{d_p \psi_p} \rho (v - v_s) |v - v_s| \quad (\text{A.57})$$

Para o caso de um reator de leito fixo, a equação da conservação de momentum em coordenadas cilíndricas aplicada na direção axial z é escrita como sendo:

$$\begin{aligned} \rho\varepsilon \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial(\varepsilon P)}{\partial z} + \\ + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial(r\varepsilon\tau_{rz})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon\tau_{\theta z})}{\partial \theta} + \frac{\partial(\varepsilon\tau_{zz})}{\partial z} \right] + \varepsilon F + \varepsilon \rho g \end{aligned} \quad (\text{A.58})$$

Quando as hipóteses simplificadoras adotadas supuserem que a fração de vazios é uniforme no leito, o fluido é newtoniano, a permeabilidade e a função geométrica do meio são descritas pela equação de Ergun, as variações são contempladas apenas na direção axial (direção z em coordenadas radiais) e velocidade exibe um perfil empistonado nessa direção, a equação geral de conservação de momentum pode ser reescrita como sendo:

$$\varepsilon \rho \frac{\partial v_z}{\partial t} + \varepsilon \rho v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\varepsilon \frac{\partial P}{\partial z} - \varepsilon \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} + \varepsilon F_R + \varepsilon \rho g \quad (\text{A.59})$$

Como a porosidade é uniforme e multiplica todos os termos da Equação A.59, essa pode ser reescrita como:

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} + \rho v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\partial z} - \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} + F_R + \rho g \quad (\text{A.60})$$

Sendo:

$$\tau_{zz} = 2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} - \left(\frac{2}{3}\mu - k\right) \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (\text{A.61})$$

Assumindo-se ainda que a viscosidade dilatacional (k) é nula, tem-se:

$$\tau_{zz} = 2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{2}{3}\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} = \frac{4}{3}\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (\text{A.62})$$

Assim, a equação de conservação de momentum pode ser escrita como sendo:

$$\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} + \rho v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{4}{3}\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} + F_R + \rho g \quad (\text{A.63})$$

A expressão para a força restritiva, supondo que a matriz porosa apresenta velocidade nula, ou seja, $v_s = 0$ e admitindo as relações de Ergun, torna-se:

$$F_R = -150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \frac{\mu}{(\psi_p d_p)^2} (v_z) - 1,75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{d_p \psi_p} \rho v_z^2 \quad (\text{A.64})$$

Assim:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial v_z}{\partial t} + \rho v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} &= -\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{4}{3}\mu \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} - 150 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \frac{\mu}{(\psi_p d_p)^2} v_z + \\ &- 1,75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{1}{d_p \psi_p} \rho v_z^2 + \rho g \end{aligned} \quad (\text{A.65})$$