



MODELAGEM DE UM REATOR DE HIDROGENAÇÃO DE GASOLINA DE
PIRÓLISE INDUSTRIAL

Eveline Braga Fraga

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.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro

Maio de 2009

MODELAGEM DE UM REATOR DE HIDROGENAÇÃO DE GASOLINA DE
PIRÓLISE INDUSTRIAL

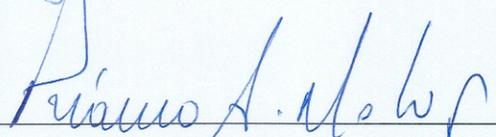
Eveline Braga Fraga

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.

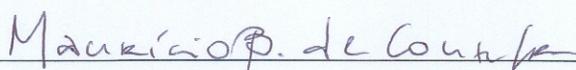
Aprovada por:



Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.



Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.



Prof. Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2009

Fraga, Eveline Braga

Modelagem de um Reator de Hidrogenação de Gasolina de Pirólise Industrial / Eveline Braga Fraga. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVII, 119 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 112-119.

1. Hidrogenação de Gasolina de Pirólise. 2. Modelagem. 3. Reconciliação de Dados. 4. Estimação de Parâmetros. I. Pinto, José Carlos da Silva. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química.
III. Título.

Aos meus pais, Wilson Fraga e Sylvia Fraga, por sempre me apoiarem nos desafios que estão diariamente a surgir na minha vida e, acima de tudo, estarem do meu lado.

AGRADECIMENTOS

A minha família pelo apoio irrestrito, que, mesmo sem entender por que este desafio parecia infundável, acreditavam na sua realização.

Aos meus amigos e familiares, pela compreensão das minhas faltas e recolhimentos que nos afastaram.

À Quattor S.A., pelo apoio e incentivo e, em particular, ao coordenador de Tecnologia e Processos, Normando Castro, pela confiança e pelas milhões de horas de ajuda e ensinamentos neste projeto e em tantos outros desenvolvimentos.

Ao meu brilhante companheiro de trabalho Gilberto Rocha pelas preciosas dicas que enriqueceram enormemente meu trabalho.

Ao professor orientador Zé Carlos, que com seus minutos de sabedoria transformavam problemas em soluções.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

A todos, o meu muito obrigada.

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

MODELAGEM DE UM REATOR DE HIDROGENAÇÃO DE GASOLINA DE PIRÓLISE INDUSTRIAL

Eveline Braga Fraga

Maio/2009

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

Com o intuito de melhorar o desempenho da Unidade de Hidrogenação de Gasolina de Pirólise, foi desenvolvido e implementado um modelo matemático deste sistema para o entendimento dos problemas operacionais existentes e determinação de possíveis soluções. O modelo matemático proposto descreve um reator tubular (PFR) adiabático clássico com dispersão axial. A modelagem da cinética reacional considera que a reação de hidrogenação da gasolina de pirólise pode ser adequadamente representada pela reação do principal componente que causa a instabilização da carga: o estireno. Isto pode ser feito porque este componente é o mais recalcitrante, devido à lenta cinética de hidrogenação. Utilizando medidas de planta, foi feita a determinação dos parâmetros que descrevem as propriedades do sistema, sendo possível, assim, propor uma estratégia de monitoramento baseada no procedimento de reconciliação de dados com simultânea estimação de parâmetros. Usando dados de uma planta industrial, mostrou-se que a estratégia pode ser satisfatoriamente aplicada para a estimação dos parâmetros relacionados à qualidade do produto.

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

MODELING AN INDUSTRIAL PYROLYSIS GASOLINE HYDROGENATION
REACTOR

Eveline Braga Fraga

May/2009

Advisor: José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

In order to improve the performance of the Pyrolysis Gasoline Hydrogenation Unit, a mathematical model was developed and implemented to represent the industrial reactor, analyze existing operation problems and propose plausible solutions. The mathematical model analyzed here is a classic adiabatic tubular reactor (PFR) with axial dispersion. The kinetic model considers that the hydrogenation reaction of pyrolysis gasoline can be properly represented in terms the component that causes most stabilization problems: the styrene. This occurs because styrene is the most recalcitrant component due to its slow hydrogenation kinetics. Using plant measurements, model parameters were determined in order to describe the system behavior. Then, a monitoring strategy based on the joint data reconciliation and parameter estimation was proposed. Using data from an actual industrial plant, the strategy could be successfully applied at plant site to evaluate the product quality.

ÍNDICE GERAL

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. OBJETIVO	4
1.3. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA.....	5
1.4. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	8
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1. INTRODUÇÃO	9
2.2. REATORES DE HIDROGENAÇÃO DE GASOLINA DE PIRÓLISE.....	9
2.3. OBJETIVO DA HIDROGENAÇÃO DE GASOLINA DE PIRÓLISE	14
2.4. PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DE GASOLINA DE PIRÓLISE	16
2.5. FORMAÇÃO DE GOMA E DESATIVAÇÃO DO LEITO CATALÍTICO	19
2.6. COMPOSIÇÃO DA CARGA	21
2.7. VARIÁVEIS DE CONTROLE DE PROCESSO	21
2.7.1. <i>Temperatura</i>	22
2.7.2. <i>Reciclo de Líquido</i>	22
2.7.3. <i>Pressão</i>	23
2.7.4. <i>Excesso de Hidrogênio</i>	23
2.7.5. <i>Velocidade Espacial</i>	24
2.7.6. <i>Composição da Carga</i>	24
2.8. CATALISADORES PARA O PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DE PYGAS	25
2.9. MODELAGEM MATEMÁTICA E CINÉTICA PARA A HIDROGENAÇÃO DE PYGAS.....	28
2.10. COMENTÁRIOS FINAIS	35
MODELAGEM MATEMÁTICA E CINÉTICA	37

3.1.	INTRODUÇÃO	37
3.2.	MODELO MATEMÁTICO	38
3.2.1.	<i>Balanço de Massa</i>	39
3.2.2.	<i>Balanço de Energia</i>	41
3.3.	MODELO CINÉTICO.....	41
3.4.	ADIMENSIONALIZAÇÃO	44
3.5.	DISCRETIZAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	47
3.6.	PROPRIEDADES FÍSICAS E PARÂMETROS.....	50
3.7.	DADOS DE PROJETO	55
3.8.	VALIDAÇÃO NUMÉRICA DO MODELO	56
3.9.	COMENTÁRIOS FINAIS	68
RECONCILIAÇÃO DE DADOS E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS		69
4.1.	INTRODUÇÃO	69
4.2.	PROCEDIMENTO DE RECONCILIAÇÃO DE DADOS COM ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	70
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DOS DADOS	72
4.4.	PERFIS DAS VARIÁVEIS.....	74
RESULTADOS		77
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DA GASOLINA DE PIRÓLISE.....	77
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	85
5.3.	RECONCILIAÇÃO E ESTIMAÇÃO COM DADOS REAIS	85
5.1.	VARIÁVEIS DE ENTRADA	92
5.2.	VARIÁVEIS DE SAÍDA.....	97
5.3.	ACOMPANHAMENTO DOS PARÂMETROS ESTIMADOS.....	101
5.4.	VALIDAÇÃO CRUZADA	104

CONCLUSÕES E SUGESTÕES	109
6.1. CONCLUSÕES	109
6.2. SUGESTÕES	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Reator <i>trickle bed</i>	11
Figura 2: Diagrama simplificado do processo de estabilização da gasolina de pirólise (adaptado de CHENG <i>et al.</i> , 1986).....	16
Figura 3: Diagrama de processo da hidrogenação de PYGAS.....	17
Figura 4: Reações de hidrogenação usuais na gasolina de pirólise.	18
Figura 5: Reações de hidrogenação consideradas por MEDEIROS <i>et al.</i> (2007).....	30
Figura 6: Esquema do reator tubular.	39
Figura 7: Conversão de Estireno a Etil-benzeno.	42
Figura 8: Teste de determinação da porosidade do leito catalítico.....	53
Figura 9: Simulação estacionária do perfil de temperatura para vários pontos internos de colocação.	57
Figura 10: Simulação estacionária do perfil de concentração para vários pontos internos de colocação.	57
Figura 11: Perfil estacionário de temperatura (Teste 1).	60
Figura 12: Perfil estacionário de concentração (Teste 1).	60
Figura 13: Perfil estacionário de temperatura (Teste 2).	61
Figura 14: Perfil estacionário de concentração (Teste 2).	61
Figura 15: Perfil estacionário de Temperatura (Teste 3).....	62
Figura 16: Perfil Estacionário de concentração (Teste 3).....	62
Figura 17: Perfil estacionário de temperatura (Teste 4).	62
Figura 18: Perfil estacionário de concentração (Teste 4).	62
Figura 19: Conservação de massa na ausência de reação.....	63
Figura 20: Conservação de energia na ausência de reação.....	63

Figura 21: Teste de sensibilidade da energia de ativação, valores especificados na saída do reator.....	64
Figura 22: Teste de sensibilidade da condutividade térmica, valores especificados na saída do reator.....	64
Figura 23: Teste de sensibilidade da dispersão, valores especificados na saída do reator.	66
Figura 24: Teste de sensibilidade do fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius, valores especificados na saída do reator.....	66
Figura 25: Teste de sensibilidade da constante de equilíbrio do estireno, valores especificados na saída do reator.	67
Figura 26: Teste de sensibilidade de $\Delta H/\rho C_p$, valores especificados na saída do reator.	67
Figura 27: Fluxo de dados para o algoritmo seqüencial de minimização (FELDMAN, 2007).....	71
Figura 28: Concentrações de estireno na entrada e saída do reator.....	75
Figura 29: Temperatura na entrada e saída do reator.	75
Figura 30: Vazão de carga fresca e reciclo no reator.	76
Figura 31: Catalisador comercial tipo Pd/Al ₂ O ₃	85
Figura 32: Temperatura de entrada reconciliada para o Grupo 1.....	93
Figura 33: Concentração de entrada reconciliada para o Grupo 1.	93
Figura 34: Temperatura de entrada reconciliada para o Grupo 2.....	94
Figura 35: Concentração de entrada reconciliada para o Grupo 2.	94
Figura 36: Temperatura de entrada reconciliada para o Grupo 3.....	95
Figura 37: Concentração de entrada reconciliada para o Grupo 3.	95
Figura 38: Temperatura de entrada reconciliada para o Grupo 4.....	96
Figura 39: Concentração de entrada reconciliada para o Grupo 4.	96

Figura 40: Temperatura de saída reconciliada para o Grupo 1.....	97
Figura 41: Concentração de saída reconciliada para o Grupo 1.....	98
Figura 42: Temperatura de saída reconciliada para o Grupo 2.....	98
Figura 43: Concentração de saída reconciliada para o Grupo 2.....	99
Figura 44: Temperatura de saída reconciliada para o Grupo 3.....	99
Figura 45: Concentração de saída reconciliada para o Grupo 3.....	99
Figura 46: Temperatura de saída reconciliada para o Grupo 4.....	100
Figura 47: Concentração de saída reconciliada para o Grupo 4.....	100
Figura 48: Acompanhamento da k_{ref} por Grupo ao longo da campanha.	101
Figura 49: Acompanhamento da E_a por Grupo ao longo da campanha.	102
Figura 50: Acompanhamento da k_{est} por Grupo ao longo da campanha.	102
Figura 51: Acompanhamento da $\Delta H/\rho C_p$ por Grupo ao longo da campanha.....	103
Figura 52: Acompanhamento da k_{ref} no Grupo 4.	104
Figura 53: Acompanhamento da E_a no Grupo 4.	104
Figura 54: Acompanhamento da k_{est} no Grupo 4.	104
Figura 55: Acompanhamento da $\Delta H/\rho C_p$ no Grupo 4.....	104
Figura 56: Temperatura de saída do reator para validação cruzada do Grupo 2 com parâmetros do Grupo 1.	105
Figura 57: Concentração de saída do reator para validação cruzada do Grupo 2 com parâmetros do Grupo 1.	105
Figura 58: Temperatura de saída do reator para validação cruzada do Grupo 3 com parâmetros do Grupo 1.	106
Figura 59: Concentração de saída do reator para validação cruzada do Grupo 3 com parâmetros do Grupo 1.	106

Figura 60: Temperatura de saída do reator para validação cruzada do Grupo 4 com parâmetros do Grupo 1	107
Figura 61: Concentração de saída do reator para validação cruzada do Grupo 4 com parâmetros do Grupo 1	107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Especificação de venda da gasolina de pirólise.....	6
Tabela 2: Condições de alimentação do reator.....	51
Tabela 3: Propriedades físicas e parâmetros mantidos fixos.....	54
Tabela 4: Características principais do reator de hidrogenação de PYGAS industrial. .	55
Tabela 5: Parâmetros utilizados para validação do modelo.	58
Tabela 6: Simulações realizadas para validação do modelo.....	59
Tabela 7: Dados utilizados para a estimação de parâmetros.	73
Tabela 8: Variâncias adotadas para a simulação.	74
Tabela 9: Composição típica da gasolina de pirólise bruta e hidrogenada.....	81
Tabela 10: Correlações entre as entradas do reator.	82
Tabela 11: Correlações entre as entradas e saídas do reator.....	83
Tabela 12: Correlações entre as saídas do reator.....	84
Tabela 13: Características do catalisador industrial.	85
Tabela 14: Variáveis para o procedimento industrial.....	86
Tabela 15: Resultados de parâmetros para o Grupo 1.....	87
Tabela 16: Matriz de correlação para o Grupo 1.....	87
Tabela 17: Resultados de parâmetros para o Grupo 2.....	88
Tabela 18: Matriz de correlação para o Grupo 2.....	88
Tabela 19: Resultados de parâmetros para o Grupo 3.....	89
Tabela 20: Matriz de correlação para o Grupo 3.....	89
Tabela 21: Resultados de parâmetros para o Grupo 4.....	90
Tabela 22: Matriz de correlação para o Grupo 4.....	90

NOMENCLATURA

Abreviatura	Descrição	Unidade
C_A	Concentração do componente genérico A	mol/m ³
C_{A0}	Concentração inicial do componente A	mol/m ³
C_{AF}	Concentração de alimentação de referência do componente A	mol/m ³
C_{est}	Concentração de estireno	mol/m ³
C_{EST_E}	Concentração de estireno na entrada do reator	mol/m ³
C_{EST_S}	Concentração de estireno na saída do reator	mol/m ³
C_{H2}	Concentração de Hidrogênio	mol/m ³
C_p	Capacidade calorífica	kJ/kgK
D_m	Coefficiente de dispersão axial	m ² /h
E_a	Energia de ativação	kJ/mol
F_F	Vazão volumétrica de carga fresca	kg/h
F_R	Vazão volumétrica de carga reciclo	kg/h
k	Constante de velocidade	-
k_0	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius	-
K_{est}	Constante de equilíbrio do estireno	m ³ /mol
k_{ref}	Fator pré-exponencial na T _{ref} da equação de Arrhenius	1/h
k_t	Condutividade térmica efetiva do meio reacional	kJ/mh°C
L	Comprimento do reator	m
P_{em}	Número de Peclet mássico	-
P_{et}	Número de Peclet de temperatura	-
R	Constante ideal dos gases	kJ/molK

r_A	Taxa de reação de um componente genérico A	-
r_{est}	Taxa de reação do estireno	mol/m ³ h
R_r	Raio do reator	m
T	Temperatura do reator	K
t	Tempo	h
T_0	Temperatura inicial no reator	K
T_F	Temperatura de referência de alimentação	K
T_{ref}	Temperatura de referência	K
v	Velocidade do escoamento do fluido no reator	m/s
x	Posição genérica adimensional	-
X	ρC_p adimensional	-
z	Distância	m
α	Difusividade térmica	m ² /h
ΔH	Entalpia da reação	kJ/mol
ε	Porosidade do meio	%
ϕ	Temperatura adimensional	-
γ	Concentração adimensional	-
ρ	Massa específica	kg/m ³
τ	Tempo adimensional	-

Capítulo 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

Observando-se o atual cenário econômico mundial, nota-se uma demanda crescente por processos industriais cada vez mais eficientes, de maneira que o ambiente de produção é cada vez mais exigente. Dentre estas exigências, pode-se citar a segurança da operação, as especificações rigorosas de qualidade de produtos e as restrições operacionais e econômicas que devem ser satisfeitas juntamente com a procura do ponto ótimo de operação.

O acompanhamento do desempenho de unidades industriais, através do ajuste e monitoramento das variáveis operacionais, é bastante incentivado. Por isso, o desenvolvimento de modelos, de estratégias de otimização e do conhecimento aprofundado do processo ocupam papel importante nas plantas industriais modernas. Essas atividades são suportadas pelo fato de que mínimos aumentos no desempenho podem trazer vantagens competitivas significativas em um cenário de margens de lucratividade estreitas.

A unidade industrial que constitui o foco deste estudo é um reator do tipo leito gotejante, mais comumente chamado por *trickle-bed*. Esses reatores são amplamente

usados na indústria química em geral, particularmente na indústria petroquímica. A maioria das aplicações comerciais desses reatores está vinculada ao processo de hidrogenação e hidrodessulfurização de correntes insaturadas oriundas do processamento de certas frações do petróleo (BABU *et al.*, 1999).

No presente estudo, este tipo de reator é usado para hidrogenação da gasolina de pirólise, também chamada de PYGAS (*Pyrolise Gasoline*). Este produto é amplamente produzido pelas indústrias petroquímicas como subproduto da decomposição térmica de frações de óleos pesados (NIJHUIS *et al.*, 2003) e outros hidrocarbonetos (CASTAÑO *et al.*, 2007). A alta instabilidade desta mistura de hidrocarbonetos, devido à tendência de formar gomas ou polímeros, requer que o reator tenha uma boa operabilidade durante tempos de campanha longos. A operação desses reatores é contínua e naturalmente impactada pela perda de atividade do catalisador, consumo excessivo de hidrogênio, necessidade de utilização de antioxidantes, variações da carga da unidade de craqueamento e modificações do valor comercial da gasolina (CRETOIU *et al.*, 2003). Neste contexto dinâmico, é necessário manter a gasolina de pirólise especificada, garantindo a conversão adequada dos compostos reativos, insaturados e formadores de oligômeros de alta massa molar, industrialmente chamados de goma.

Para lidar com esse problema, é apresentada nesse texto a modelagem de uma unidade industrial de hidrogenação de PYGAS. A modelagem da unidade pode constituir uma importante ferramenta de projeto, controle e otimização, uma vez que a realização de testes de desempenho em escala industrial é rara. Portanto, o modelo é a ferramenta adequada para que se obtenham as respostas desejadas e, ao mesmo tempo, para que se possa intervir na operação da planta de forma mais assertiva.

Para realizar a tarefa proposta, a reconciliação de dados com simultânea estimação de parâmetros é uma ferramenta chave. Deve-se enfatizar que a modelagem de uma unidade industrial de hidrogenação de PYGAS ainda não foi reportada na literatura. Os experimentos realizados para a estimação dos parâmetros de modelos do processo foram sempre baseados em unidades pilotos que processavam carga sintética.

Os procedimentos essenciais para o planejamento deste estudo são os seguintes:

- Realização de experimentos na unidade industrial de interesse;
- Obtenção dos dados relevantes;
- Construção e validação de um modelo do processo;
- Utilização dos dados para determinação dos parâmetros do modelo;
- Implementação de nova série de condições operacionais;
- Validação do modelo nas novas condições estabelecidas.

A implementação dos procedimentos aqui apresentados foi bastante facilitada pela disponibilidade de sistemas automatizados de coleta de dados através de PLCs (*Programmable Logic Controllers*, Controladores Lógicos Programáveis), sistemas supervisórios e PIMS (*Plant Information Management System*, Sistema de Gerenciamento das Informações da Planta). Adicionalmente, os tempos de processamento foram compatíveis com a necessidade industrial, em função da disponibilidade de processadores suficientemente rápidos que viabilizaram a estratégia de execução a ser apresentada.

1.2. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo principal estudar o comportamento de um reator catalítico industrial do tipo *trickle-bed* para hidrogenação de gasolina de pirólise através de sua modelagem matemática. Esta modelagem será então utilizada como ferramenta de investigação, para aprimoramento da operação do processo. Visa-se, em especial, à implementação de uma operação mais segura e competitiva, com um baixo custo energético. Assim, os seguintes objetivos são perseguidos:

- Diminuição do consumo de hidrogênio;
- Aumento no tempo de campanha (pela diminuição de *fouling* no catalisador);
- Ganho de capacidade para uma futura expansão da unidade;
- Diminuição da utilização de antipolimerizantes.

Após o desenvolvimento e validação dos modelos do processo, procurou-se determinar os parâmetros cinéticos de um modelo que leva em consideração a hidrogenação de uma carga não-sintética de PYGAS em escala industrial, gerada a partir de craqueamento de etano, propano e butano, que aqui nesta dissertação chamaremos de gás natural para simplificar a denominação desta carga. Estes dados são valiosos para a interpretação do comportamento da hidrogenação de cargas reais complexas e conseqüente descrição do tempo de campanha do reator.

O processo estudado nesta dissertação é de propriedade da UNIDADE DE QUÍMICOS BÁSICO DA QUATTOR S.A., situado no pólo petroquímico de Duque de Caxias – RJ.

1.3. Descrição do Problema

A gasolina de pirólise bruta não hidrogenada é proveniente de um processo de craqueamento térmico por vapor do gás natural em fornos de pirólise. Este processo consiste na pirólise de hidrocarbonetos saturados do gás natural na presença de vapor e posterior reação de radicais livres para a formação dos compostos insaturados de interesse (ZDONIK *et al.*, 1966). No caso estudado, as frações de etano, propano e butano são craqueadas para produzir, preferencialmente, eteno. Como um dos subprodutos principais do processo, obtém-se a gasolina de pirólise.

A gasolina de pirólise bruta contém grandes concentrações de diolefinas, estirenos e outros componentes altamente reativos, os quais devem ser estabilizados antes da comercialização. A estabilização é conseguida pelo intermédio de um processo de hidrogenação. Quando não são hidrogenados, esses compostos fazem com que a gasolina de pirólise fique fora de especificação e seu valor comercial seja prejudicado. A Tabela 1 mostra os itens que devem ser satisfeitos em contrato para que o PYGAS não prejudique as margens de lucro da Unidade Petroquímica. É importante enfatizar que uma dificuldade adicional do processo de hidrogenação está associada ao fato de que a hidrogenação das olefinas deve ser otimizada, impondo a necessidade de hidrogenar seletivamente a carga.

Um aspecto importante está relacionado à previsão dos tempos de campanhas do reator de hidrogenação de PYGAS, que devem ser tão longos quanto possível, sem perda de seletividade. Para tanto, faz-se necessário entender o comportamento da desativação do catalisador durante a operação, para que sejam realizadas as devidas correções na operação do reator. A principal variável manipulada é a temperatura de alimentação, que deve ser ajustada para que não seja perdida a especificação desejada.

Tabela 1: Especificação de venda da gasolina de pirólise.

Item	Valor
Goma existente	3 mg/100 ml, máximo
Goma potencial	10 mg/100ml, máximo
Período de indução	360 minutos, mínimo
Ponto final de destilação	220°C, máximo
Pressão de vapor <i>reid</i> 37,8°C	62 kPa, máximo
Enxofre	300 ppm, máximo
Chumbo	0,005 g/l, máxima

As terminologias listadas na Tabela 1 são:

- Goma existente: É o resíduo da evaporação da gasolina. Sendo que essa gasolina não passou por nenhum processo de envelhecimento acelerado. Este teste é realizado segundo a norma ASTM D-381;
- Goma potencial: É a soma da massa da goma solúvel e insolúvel presente na

gasolina envelhecida durante um tempo pré-estabelecido. Este teste é realizado segundo a norma ASTM D-873;

- Período de indução: É o tempo em que a pressão de oxigênio reduz de um valor pré-determinado. Este teste é realizado segundo a norma ASTM D-525;
- Ponto final de destilação: É a máxima leitura de temperatura obtida durante a destilação, o que normalmente deve ocorrer após a evaporação de todo o líquido no balão do experimento. Este teste é realizado segundo a norma ASTM D-86;
- Pressão de vapor *reid* 37,8°C: Tem como objetivo avaliar a tendência da gasolina de evaporar-se. Esse ensaio é utilizado, principalmente, para indicar as exigências que devem ser satisfeitas para o transporte e armazenamento do produto. Este teste é realizado segundo a norma ASTM D-323;
- Enxofre: Indica a concentração total dos compostos sulfurosos presentes na gasolina. O enxofre é um elemento indesejável em qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e à formação de gases tóxicos como SO₂ (dióxido de enxofre) e SO₃ (trióxido de enxofre), que ocorre durante a combustão do produto. Este teste é realizado segundo a norma ASTM D-1266;
- Chumbo: A legislação especifica esta quantidade como sendo apenas o limite inferior de detecção do método ASTM D-3237, o que equivale a dizer que, em todas as especificações mundiais onde aparece o limite de 0,005g/L, significa que as gasolinas são isentas de chumbo. Este teste é realizado segundo a norma

1.4. Organização do Trabalho

Este trabalho está dividido em seis capítulos, incluindo esta introdução. O Capítulo 2 apresenta uma descrição do processo de hidrogenação da gasolina de pirólise. Apresenta-se também uma revisão bibliográfica sobre a modelagem matemática deste processo e da cinética das reações. No Capítulo 3 são apresentados os modelos matemáticos desenvolvidos nesta tese, as taxas de reação empregadas e um resumo sobre os métodos numéricos utilizados para a discretização das equações do modelo. Faz-se também a validação numérica qualitativa do modelo proposto. No Capítulo 4 é apresentado o procedimento de reconciliação de dados com estimação de parâmetros, assim como os dados que foram utilizados para a realização deste procedimento. O Capítulo 5 apresenta os resultados da estimação dos parâmetros e também mostra o desempenho do modelo. As principais conclusões e sugestões para discussão e desenvolvimentos futuros estão apresentadas no Capítulo 6. Finalmente, o Capítulo 7 traz as referências bibliográficas utilizadas na pesquisa e desenvolvimento deste trabalho.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

Este capítulo apresenta uma descrição do processo de hidrogenação da gasolina de pirólise, do catalisador utilizado neste processo e do mecanismo da reação de hidrogenação. São apresentados os modelos matemáticos existentes na literatura e também é feita uma revisão bibliográfica relacionada à cinética da hidrogenação da gasolina a partir de nafta.

2.2. Reatores de Hidrogenação de Gasolina de Pirólise

Na mais simples interpretação, hidrogenação é a adição de hidrogênio a um composto químico. Geralmente, este processo envolve elevadas temperaturas e pressões relativamente altas na presença de um catalisador (NAUMAN, 2001). O processo ocorre dentro de reatores e usualmente envolve três fases: líquida, gás e sólida.

Muitos tipos diferentes de reatores podem favorecer o estabelecimento de contato entre as três fases e assim promover a reação de hidrogenação. Um deles é o reator *trickle bed*. Segundo HIGHFILL *et al.* (2001), reatores do tipo *trickle bed* são formados por leito fixo de partículas de catalisador sólido, através do qual fluem uma

corrente gasosa e outra líquida (normalmente em fluxo co-corrente descendente). Esses reatores são amplamente utilizados em processos químicos e petroquímicos, sendo geralmente operados a altas pressões para permitir a solubilidade do gás, reduzir a desativação do catalisador e para melhorar a transferência de massa e calor no sistema.

Outro aspecto relevante a este tipo de reator é a carga de catalisador. Como as cargas de catalisador em processos industriais reais são geralmente elevadas, o tamanho da partícula constitui fator crítico de projeto, por causa das perdas de carga ao longo do reator. Para reduzir o diferencial de pressão no leito, partículas maiores devem ser utilizadas. O uso de partículas grandes pode afetar o desempenho do reator, uma vez que partículas menores permitem que se atinjam maiores taxas de transferência de massa, por causa da maior área específica. A área específica do catalisador exerce impacto na conversão e na seletividade. Geralmente, quando é necessário um aumento na área específica, isso também resulta em um aumento de carregamento de catalisador (BAUER *et al.*, 2005). O tamanho e formato da partícula, assim como o diâmetro e altura do leito, influenciam os parâmetros hidrodinâmicos de escoamento, a distribuição do fluido no reator e o diferencial de pressão no leito (TRIVIZADAKIS *et al.*, 2006), tornando o projeto desses equipamentos complexo.

BIARD *et al.* (1999) comentam que a limitação mais importante para a operação de um *trickle bed* está no controle de temperatura, uma vez que estes reatores quase sempre são operados adiabaticamente. Dificuldades de operação podem também surgir por causa da má distribuição das fases fluidas, que pode gerar *hot spots*, ou zonas quentes, e promover a perda de atividade permanente do catalisador.

O reator *trickle bed* utilizado na unidade em que foi realizado este estudo está mostrado esquematicamente na Figura 1.

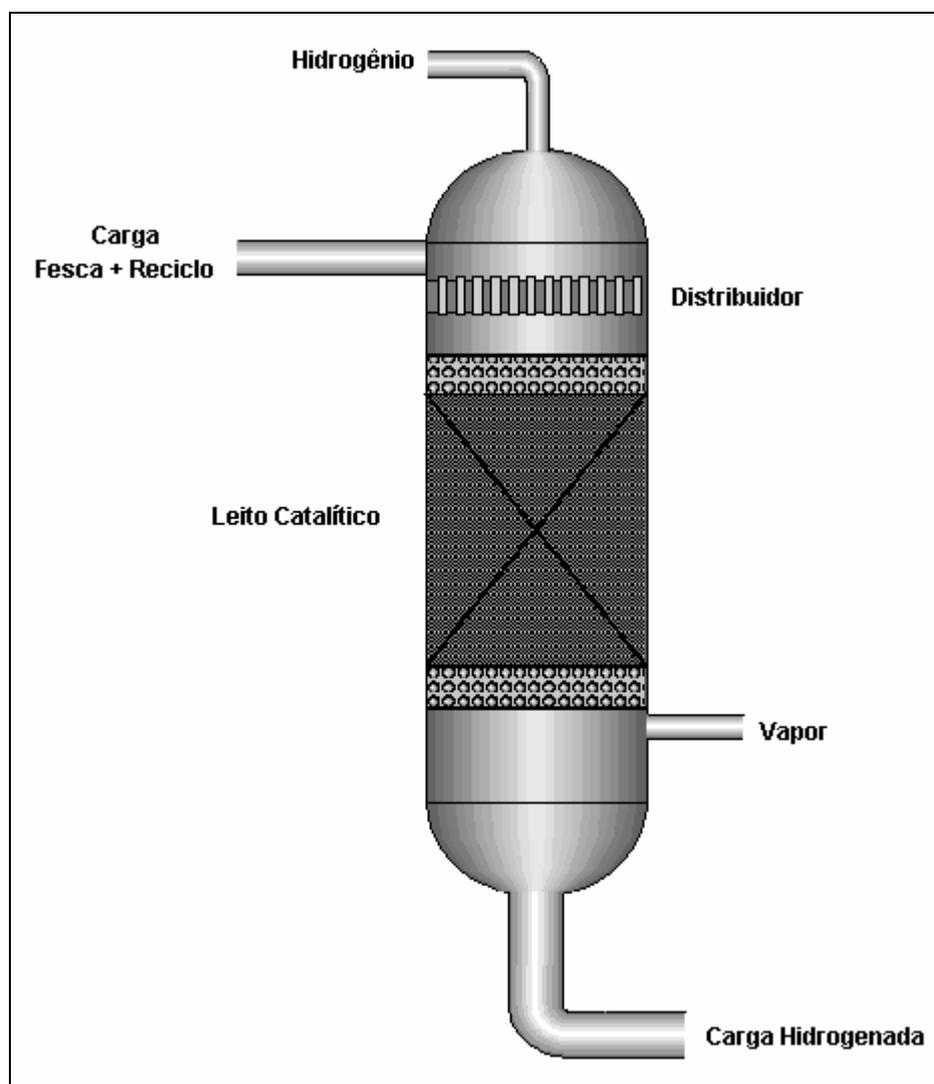


Figura 1: Reator *trickle bed*.

Estudos comparativos com outros sistemas de reação foram realizados para verificar a eficiência relativa dos reatores *trickle bed*. NIJHUIS *et al.* (2001) e BAUER *et al.* (2005) fizeram um estudo comparativo entre o reator monolítico e o reator *trickle bed* para a hidrogenação do alfa-metilestireno sobre Ni (níquel). Nestes estudos, ambos

afirmam a eficiência superior do reator monolítico, por causa do baixo diferencial de pressão, da maior área específica, da operação mais segura e da ausência de problemas de má distribuição do fluido (promovida pela boa distribuição do líquido na entrada). No reator monolítico, a transferência de massa do gás para o catalisador é maior que no *trickle bed*, porque apenas um fino filme líquido separa as bolhas de gás da parede monolítica, aumentando assim a produtividade do reator. No *trickle bed*, o hidrogênio precisa vencer uma barreira espessa da fase líquida, fazendo com que a transferência de massa para o catalisador seja bem mais lenta. As menores taxas de transferência de massa fazem com que o reator do tipo *trickle bed* seja menos seletivo. Apesar disso, a porosidade do leito do reator *trickle bed* é muito menor do que a porosidade do leito do monolítico, fazendo com que o *trickle bed* seja constituído por mais catalisador e possa processar, dessa forma, uma maior vazão de carga.

FISHWICK *et al.* (2007) apresentou um estudo comparativo para a hidrogenação do 2-butino-1,4 diol sobre Pd/Al₂O₃ em três tipos de reatores: reator tanque agitado (STR), reator monolítico co-corrente de fluxo descendente e um *trickle bed*. A maior taxa de transferência de massa do hidrogênio para a superfície do catalisador é responsável por melhorar a seletividade no reator monolítico, em comparação com a seletividade obtida no *trickle bed*. No reator STR nenhuma interação entre as bolhas de gás e as partículas do catalisador foi observada; portanto, a transferência de massa gás-sólido pode ser negligenciada. O reator monolítico foi aquele que apresentou a maior seletividade do 2-butino-1,4 diol para o composto de interesse. Esse fato pode ser atribuído à alta dispersão do Pd (paládio) e à utilização de menores partículas de catalisador.

LIU *et al.* (2008) estudaram um novo modo operacional dinâmico, ao invés do usual estado estacionário. Este novo modo operacional, periódico, tem gerado um grande interesse por esses sistemas. A característica mais importante do modo operacional periódico é a modulação periódica da vazão de líquido ou gás, que gera perfis hidrodinâmicos não-estacionários, respostas não lineares de taxa de reação e efeitos térmicos benéficos associados. Esse tipo de operação foi investigado para a hidrogenação do DCPD (diciclopentadieno) na presença de Pd/Al₂O₃. As estratégias ON-OFF (alimentar o reator com mais DCPD ou solvente, alternativamente) e PEAK-BASE (alimentar o reator com concentrações de DCPD variadas) foram testadas. Experimentou-se também o caso híbrido, onde tanto as vazões de líquido quanto as concentração de DCPD foram moduladas. Os resultados mostraram que o caso ON-OFF faz com que as taxas de hidrogenação aumentem 10-20%, com um aumento de temperatura de 15K. O caso PEAK-BASE faz com que a taxa de hidrogenação aumente 5%, com um ganho de temperatura de 10K. O caso híbrido levou aos melhores resultados, pois a conversão aumentou em 15%, com um aumento de temperatura inferior a 3K. Esse estudo mostra um futuro promissor para as estratégias de modulação para reações exotérmicas.

A configuração usual dos reatores *trickle bed* nas indústrias é a que considera o fluxo descendente co-corrente para as fases gás e líquida, enquanto o catalisador se encontra em um ou mais leitos fixos. O objetivo é a obtenção de contato simultâneo do gás (e.g., hidrogênio) e do líquido (e.g., hidrocarbonetos pesados) que se distribui sobre a superfície do leito catalítico como um fino filme e flui pela ação da gravidade. Esse tipo de configuração é a ideal para reações que precisam de pouco tempo de reação (PERRY, 1997). No entanto, existem artigos que negam a sua efetividade. RAGAINI *et*

al. (1984), por exemplo, fizeram um estudo comparativo entre reatores *trickle bed* para hidrogenação de gasolina de pirólise de fluxo ascendente e descendente. Em ambas as configurações a conversão de diolefinas se manteve a mesma; no entanto, a seletividade do reator em fluxo ascendente se mostrou bastante superior. A temperatura média para o reator de fluxo ascendente foi menor. A menor temperatura de operação permite uma campanha do catalisador maior por causa de uma menor perda de atividade. A conversão para as duas configurações foi bastante semelhante.

SAROHA *et al.* (2006) afirmam que a operação co-corrente com fluxo ascendente fornece uma melhor mistura radial e axial do meio reacional, quando comparado à operação descendente. Isso ocorre porque a taxa de transferência de massa e de calor entre líquido e o sólido são maiores. Isto é útil em reações muito exotérmicas, onde o calor tem que ser removido do reator continuamente. O modo de operação ascendente permite ainda o completo molhamento do catalisador. Isto pode constituir uma vantagem, quando a reação é exotérmica, prevenindo a formação de *hot spots*. Apesar disso, SAROHA *et al.* (2006) comentam que a operação co-corrente descendente é geralmente usada industrialmente por causa da melhor estabilidade mecânica do leito, em comparação à operação ascendente. Além disso, levam a diferenciais de pressão menores e ausência de transbordamento. BIARD *et al.* (1999) também observaram que o diferencial de pressão é bem menor na operação descendente.

2.3. Objetivo da Hidrogenação de Gasolina de Pirólise

A hidrogenação da gasolina de pirólise constitui um processo bem estabelecido para estabilização da gasolina; ou seja, para a conversão de compostos reativos, resultando em benefícios operacionais e econômicos. Por meio da hidrogenação, os hidrocarbonetos insaturados ou poli-insaturados são convertidos a compostos menos reativos, a baixas temperaturas e pressões moderadas. O produto líquido já estabilizado é enviado a uma torre que separa a gasolina hidrogenada de hidrocarbonetos C9+. Desta forma, a gasolina pode ser comercializada.

Normalmente, a unidade de hidrogenação de gasolina de pirólise é dividida em dois estágios. Para que se obtenham compostos olefínicos insaturados, dienos devem ser removidos (convertidos) da carga. Além disso, como a gasolina de pirólise é também uma fonte de BTX (benzeno, tolueno e xilenos), é necessário que exista um segundo estágio de conversão e remoção de compostos sulfurosos, já que a produção de benzeno ultra-puro requer uma gasolina praticamente livre de compostos de enxofre. A Figura 2 abaixo exemplifica esquematicamente a unidade de estabilização da gasolina de pirólise em dois estágios. No primeiro estágio do reator ocorre a hidrogenação seletiva de diolefinas e monoolefinas. No segundo estágio do reator ocorre a hidrogenação de olefinas a hidrocarbonetos saturados e a transformação dos compostos de enxofre (MOSTOUFI *et al.*, 2005) em H₂S para posterior remoção em coluna estabilizadora. A carga é previamente dessulfurizada, para evitar a desativação do catalisador do processo de conversão do benzeno, por exemplo. O tipo de processo de dessulfurização depende do hidrocarboneto e dos componentes de enxofre presentes na alimentação.

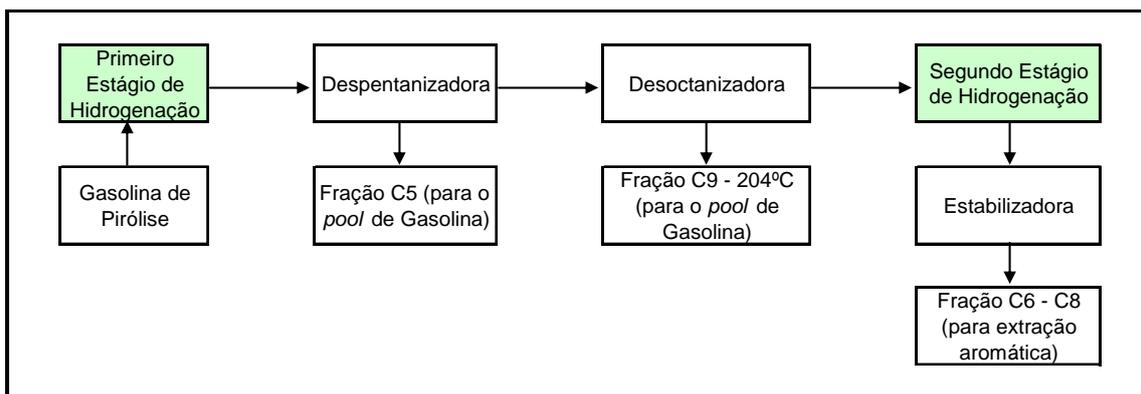


Figura 2: Diagrama simplificado do processo de estabilização da gasolina de pirólise (adaptado de CHENG *et al.*, 1986).

2.4. Processo de Hidrogenação de Gasolina de Pirólise

Durante a pirólise da carga de hidrocarbonetos para a produção de eteno, hidrocarbonetos de composição C5+, chamado de gasolina de pirólise, sempre são formados como subproduto. Este subproduto não pode ser diretamente comercializado devido à grande quantidade de compostos instáveis. A quantidade de compostos instáveis está diretamente vinculada ao tipo de carga craqueada e da severidade do craqueamento nos fornos de pirólise na unidade petroquímica.

O primeiro leito de hidrogenação seletiva utilizado neste processo foi projetado para hidrogenar diolefinas para olefinas e também hidrogenar estirenos, sem perda significativa de compostos aromáticos.

Esta gasolina pode ser processada adiante, em um segundo reator, para hidrogenar olefinas e compostos sulfurosos, produzindo assim um corte C6-C8 para a extração de aromáticos de alta pureza. Porém, a Unidade Petroquímica estudada produz

apenas uma pequena quantidade de gasolina de pirólise, não sendo viável a instalação de um segundo estágio de hidrogenação para a extração de aromáticos. Portanto, a gasolina de pirólise produzida é comercializada para uma refinaria de grande porte, para se tornar gasolina automotiva. No entanto, a composição da gasolina de pirólise comercializada não atende à especificação requerida pela Portaria ANP N° 309, de 27/12/2001, quanto ao teor de benzeno, cabendo à unidade compradora desta corrente diluir a corrente até que seja atendida a concentração máxima permitida.

A Figura 3 apresenta um diagrama esquemático da unidade de hidrogenação industrial de PYGAS que foi estudada nesta dissertação, cuja operação será mais bem explicada nos próximos parágrafos.

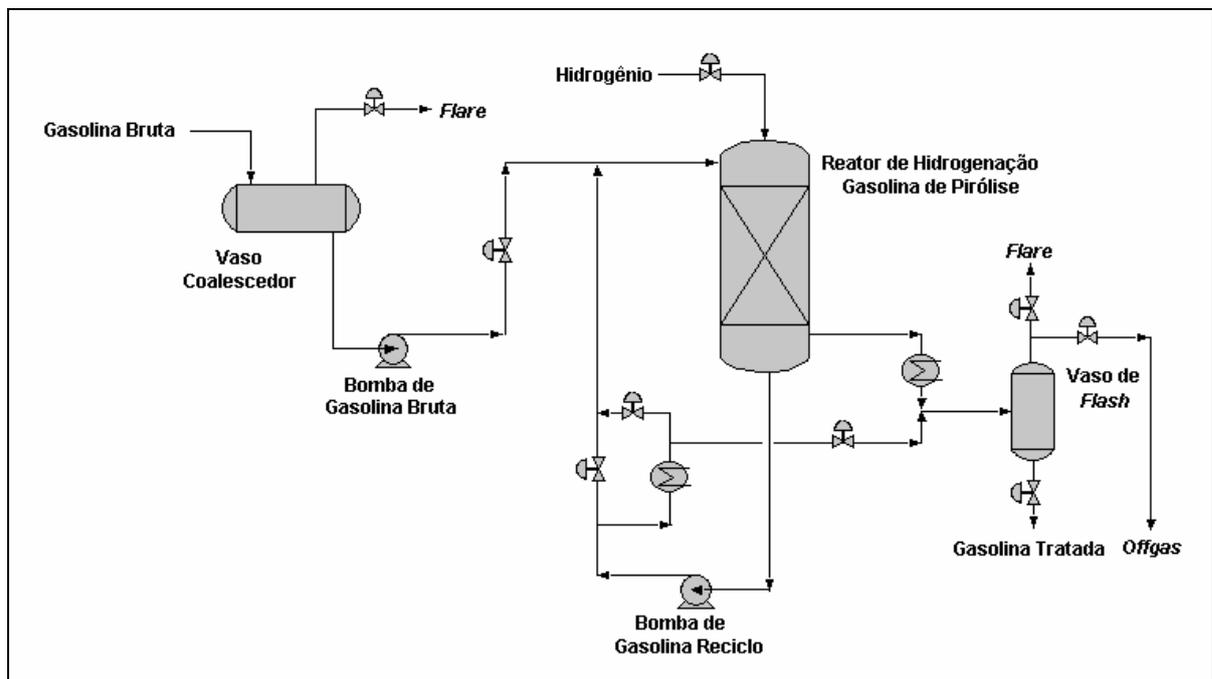


Figura 3: Diagrama de processo da hidrogenação de PYGAS.

Algumas das reações desejadas neste sistema de hidrogenação catalítica são apresentadas na Figura 4. A gasolina de pirólise bruta proveniente dos fornos de craqueamento é previamente enviada para um tanque de armazenamento para minimizar o envio de água livre para o reator, onde neste tanque há a possibilidade de drená-la. Do tanque de armazenamento a gasolina é alimentada no vaso coalescedor de carga. Este vaso também tem a função de reter água proveniente do processo a montante desta unidade.

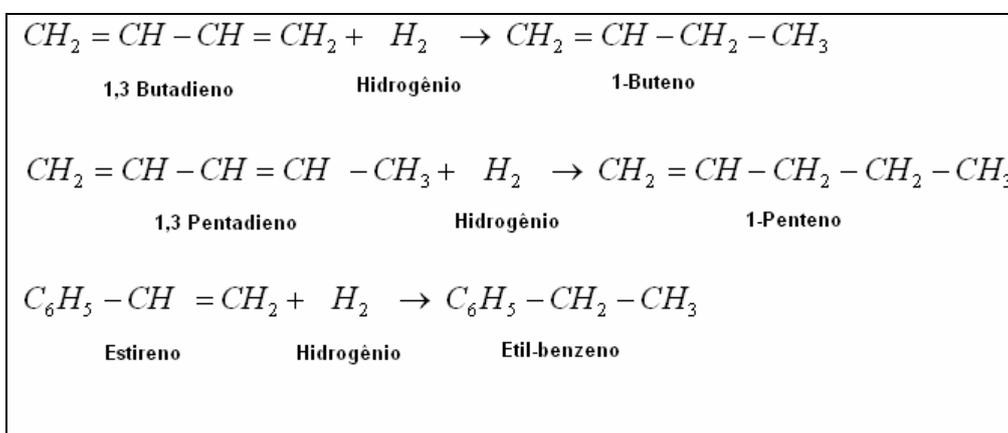


Figura 4: Reações de hidrogenação usuais na gasolina de pirólise.

A carga fresca, misturada com o reciclo do reator entra pelo topo lateral do reator e hidrogênio de *make-up* entra pelo topo do reator e a mistura flui através do leito do catalisador. O reciclo de gasolina de pirólise tratada serve para moderar a elevação de temperatura através do leito do catalisador. A gasolina tratada sai do fundo do reator e é parcialmente recirculada por uma bomba de reciclo para a corrente que alimenta carga fresca para o reator. Uma parte da corrente de reciclo é resfriada em um resfriador de reciclo, para remover a energia de reação. A gasolina residual tratada é parcialmente retirada da corrente de reciclo do resfriador e enviada para o vaso de *flash* do primeiro estágio.

Hidrogênio em excesso é extraído em separado do fundo do reator. Depois de resfriado, essa corrente também flui para o vaso de *flash* do primeiro estágio de compressão da unidade petroquímica. O objetivo do vaso de *flash* do primeiro estágio é remover hidrogênio e metano da gasolina tratada.

A gasolina tratada é então enviada para o estabilizador, enquanto o gás combustível residual é reciclado para o compressor do gás de carga na unidade de eteno. No estabilizador, os produtos leves são removidos da gasolina tratada que vem do primeiro estágio do vaso de *flash*. Isso é necessário para atender à especificação dos produtos leves da gasolina de pirólise. O produto de fundo proveniente do estabilizador é pressurizado e enviado para uma torre de refugos, onde é fracionado em produto gasolina de pirólise e produto C9+ tratado. Ambos os produtos são enviados para o armazenamento.

2.5. Formação de Goma e Desativação do Leito Catalítico

À medida que a campanha avança, a atividade do catalisador declina devido ao acúmulo de gomas ou polímeros sobre o catalisador. A temperatura de entrada do reator de hidrogenação de gasolina de pirólise precisa ser então elevada. Essa elevação é feita até que se atinja um ponto em que não seja mais possível garantir a qualidade do produto na máxima temperatura permissível de operação. A operação deve então ser interrompida e o catalisador deve ser regenerado.

Um melhor entendimento do processo de desativação do catalisador é essencial para melhorar e otimizar as condições de processo, para minimizar a desativação

prematura do catalisador e para minimizar os custos adicionais decorrentes. Na operação industrial é difícil discriminar de forma clara as causas da desativação: sinterização, coqueamento, ação de venenos inorgânicos ou desativação provocada por produtos da corrosão (ALBERS *et al.*, 2001).

Um dos objetivos perseguidos para garantir uma boa operabilidade do processo é a minimização das reações paralelas de polimerização de diolefinas. A produção de compostos de alta massa molar acelera a produção de coque e conseqüente desativação do catalisador (RAGAINI *et al.*, 1984). Além disso, compostos de alta massa molar geram resíduos que se depositam no vaso de estocagem. A formação desses compostos depende principalmente da composição da gasolina, da origem do petróleo, do tipo de refino e das condições ambientais de estocagem (ZANIER, 1998). Sabe-se que a ordem decrescente de estabilidade de gasolinas é: parafinas > naftênicos > olefinas > diolefinas (NAGPAL, 1995).

A análise de estabilidade de gasolinas craqueadas e de hidrocarbonetos puros mostrou que o índice de peróxido é também um dos principais fatores que influenciam a formação de resíduos. Os peróxidos funcionam como catalisadores e aceleram o processo de formação da goma (PEREIRA, 2003). Portanto, as gasolinas de craqueamento recebem antioxidantes, para evitar a oxidação do combustível por peróxidos. A adição de antioxidantes encarece o processo, quando este não está operando adequadamente.

Os mecanismos exatos que descrevem as reações de oxidação da gasolina não são totalmente conhecidos. Sabe-se, no entanto, que ocorre a formação de radicais livres

por intermédio dos peróxidos. Estas reações podem ser promovidas pela ação de vários fatores como a luz, a composição da gasolina, a temperatura, a ação de microorganismos, existência de água, *etc* (WAYNICK *et al.*, 2001), falha no sistema de inertização do tanque de armazenamento e tempo de residência do tanque que alimenta o reator. Esses fatores devem ser constantemente monitorados para que o leito catalítico não perca sua atividade em um tempo inferior ao esperado.

2.6. Composição da Carga

A gasolina de pirólise típica do craqueamento de nafta possui quantidades apreciáveis de dienos conjugados, (como, por exemplo, 1,3-pentadieno, isopreno, ciclopentadieno, dicitopentadieno e estireno) e em menor quantidade metilciclopentadieno, metilestireno, fenilciclopenteno e fenilmetilciclopenteno (CHENG, 1986). Por isso, o problema de estabilidade dessas cargas é crítico.

A gasolina de pirólise é resultante do craqueamento de gás natural; no entanto, é bastante diferente daquela gerada pelo craqueamento da nafta. Em geral, o conteúdo de dienos é bem inferior no caso de gasolina de pirólise do gás natural.

2.7. Variáveis de Controle de Processo

As variáveis de controle de processo abordadas a seguir influenciam diretamente a conversão dos compostos de importância para o processo. Além disso, a monitoração

dessas variáveis e a operação adequada garantem que a unidade sempre possa operar em sua capacidade máxima.

2.7.1. Temperatura

A temperatura de operação do reator é a variável mais importante que é controlada pelo operador. A temperatura de entrada do reator é ajustada para manter as especificações do produto final, vinculadas à estabilidade da gasolina hidrogenada. A importância da temperatura é evidente, uma vez que esta variável influencia diretamente nas taxas de reação. Durante a operação, a temperatura deve ser aumentada de forma a balancear a desativação do catalisador e manter constante a conversão de diolefinas (RAGAINI, 1984).

Uma forma de controlar o aumento da temperatura ao longo do leito é através da taxa de vaporização do líquido, causada pela liberação do calor de reação, mas essa variável não é manipulada e sim uma consequência do sistema reacional. Deve-se tomar cuidado para que não sejam formadas zonas secas, afetando a cinética da reação e as taxas de transferência de massa. Outra forma de controlar a temperatura é resfriar e reciclar uma parte da vazão líquida de saída do reator. Desse modo, no entanto, os reagentes líquidos são diluídos e a taxa de reação cai (BIARDI *et al.*, 1999).

2.7.2. Reciclo de Líquido

O reciclo de produto tratado atende a duas funções: modera a elevação de temperatura através do reator e proporciona um efeito de "lavagem", que minimiza a incrustação de resíduos no catalisador. O reciclo é também utilizado para manter a seletividade da reação (TAILLEUR *et al.*, 2008).

A razão de reciclo em relação à carga fresca flutua ao redor da relação 5:1, independentemente da observação de uma menor elevação de temperatura através do reator. Em caso de recirculação baixa de líquido ou de perda de recirculação, existe o perigo real da ocorrência de um disparo de temperatura, caso a carga fresca continue alinhada para o reator.

2.7.3. Pressão

Como a reação ocorre na fase líquida, a pressão exerce um efeito direto sobre a pressão parcial de hidrogênio, afetando as taxas de adsorção de hidrogênio e de reação. A hidrogenação da gasolina bruta é favorecida por pressões mais elevadas, pois a solubilidade do hidrogênio é maior a pressões mais elevadas (CHENG, 1986).

2.7.4. Excesso de Hidrogênio

A carga de hidrogênio para o reator é superior à quantidade estequiométrica requerida para a hidrogenação. O excesso de hidrogênio é necessário para manter uma pressão parcial de hidrogênio suficiente ao longo de todo o reator. Foi verificado também que o aumento da pressão parcial do hidrogênio minimiza a taxa de formação

de polímeros, embora reduza o grau de seletividade para a hidrogenação de dienos (CHENG, 1986).

2.7.5. Velocidade Espacial

A velocidade espacial do fluido no reator depende da vazão de carga na entrada do reator e da pressurização do mesmo. Esta variável influencia diretamente a distribuição de temperaturas do reator. Se a distribuição do fluxo não é adequada, *hot spots* podem aparecer (RAGAINI, 1984).

As velocidades espaciais podem ser correlacionadas com as vazões. Um aumento da vazão de líquido e uma taxa relativamente baixa de alimentação de gás podem gerar um fluxo borbulhante, em que o líquido é a fase contínua e o gás é carregado ao longo do reator na forma de bolhas. Inversamente, a altas vazões de gás e baixas de líquido, o regime que passa a existir é o de *spray*, em que o líquido é carregado pelo gás na forma de gotas. Os regimes que interessam em unidades comerciais são os de fluxo gotejante e de fluxo pulsante (e a zona de transição entre esses dois regimes) (BIARDI *et al.*, 1999).

2.7.6. Composição da Carga

A composição da carga bruta a ser hidrogenada é uma variável que depende muito da qualidade da matéria-prima, dos produtos químicos injetados durante o processo, do tempo de estocagem da carga e da operação da unidade como um todo. A

composição da carga é fundamental para compreensão do processo. Por exemplo, sabe-se que existem hidrogenações competitivas entre diolefinas e monoolefinas (ZHOU *et al.*, 2007) que podem interferir na qualidade do produto final.

2.8. Catalisadores para o Processo de Hidrogenação de PYGAS

Catalisadores são compostos que promovem o aumento da taxa de reação ao participarem quimicamente de estágios intermediários da reação (PERRY, 1997), sem sofrerem alterações e sem mudarem o equilíbrio da reação. Entretanto, os catalisadores sofrem desativação pelo uso continuado devido a três principais motivos: envelhecimento, envenenamento e formação de coque.

A atividade do catalisador é afetada por contaminantes, também chamados de inibidores, pois diminuem as taxas de reação. Exemplos de contaminantes temporários (que promovem a perda temporária de atividade) são a água e compostos sulfurosos. Contaminantes permanentes (que desativam irreversivelmente o catalisador) são os metais pesados. A água pode não ser um veneno, quando a perda de atividade ocorre pela limitação da difusividade, pois a água introduz uma resistência adicional à transferência de massa tanto para o H₂ quanto para o hidrocarboneto (WOLFFENBUTTEL *et al.*, 2001). Contaminações ou má operabilidade do reator de PYGAS podem requerer a necessidade de execução da etapa de regeneração, para que a atividade do catalisador seja restabelecida.

O envelhecimento está associado à perda das características cristalinas da superfície do catalisador com o passar do tempo. A formação de coque, também

chamada de *fouling*, está relacionada à polimerização de compostos orgânicos sobre a superfície do catalisador.

Neste estudo foi considerada apenas a existência do primeiro estágio de hidrogenação. Neste primeiro estágio, a hidrogenação seletiva de mono-olefinas, diolefinas e estireno é promovida por catalisadores do tipo Ni ou Pd suportados em Al₂O₃ (alumina) (GASPAR, *et al.*, 2008). Outros tipos de catalisadores são citados na literatura, mas não apresentam utilização industrial. Nos estudos realizados em bancada e em reatores industriais, o catalisador mais empregado é do tipo Pd/Al₂O₃. No entanto, catalisadores do tipo Ni/Al₂O₃ também são utilizados com menor frequência.

GASPAR *et al.* (2008) estudou a eficácia de catalisadores do tipo Pd suportados em óxido de zircônio ZrO₂ e ZrO₂/Al₂O₃ e comparou-a à eficácia de catalisadores de Pd suportados em Al₂O₃ puro na hidrogenação de PYGAS sintética (estireno, DCPD, 1,7-octadieno e 1-octeno) em um reator batelada. Foi observado que o catalisador de Pd/Al₂O₃ apresenta maior atividade, uma vez que área específica do óxido de zircônio é baixa. Além disso, esse suporte é mais caro, resultando em um catalisador pouco favorável à prática industrial.

CASTAÑO *et al.* (2006) estudou a hidrodesaromatização do PYGAS sobre catalisadores bi-funcionais baseados em metais seminobres e nobres (Pt, Pd, Ir, Ni) suportados em zeólitas (HY) em um reator de leito fixo contínuo de fluxo descendente. O catalisador mais eficiente foi o Ni/HY, apresentando melhor dispersão do metal, maior acidez, maior capacidade de adsorver hidrogênio e maior área específica. CASTAÑO *et al.* (2007) também estudou a hidrogenação do PYGAS com catalisadores

do tipo Ni sobre sílica-alumina amorfa ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) com promotor de Pd. No entanto, a carga do reator de leito fixo de fluxo descendente era uma carga industrial (não sintética) que continha apenas alcanos, isoalcanos, alcenos, cicloalcanos e aromáticos. O objetivo perseguido, não era hidrogenar compostos instáveis, mas sim converter os compostos aromáticos, para que fosse satisfeita a legislação vigente sobre a composição de gasolinas automotivas. A conversão destes compostos foi bastante satisfatória; entretanto, o objetivo do craqueamento não costuma ser a retirada destes compostos, já que na maioria dos casos a gasolina é uma fonte para extração de BTX.

Em unidades industriais que utilizam apenas um estágio de hidrogenação, é necessário um catalisador altamente ativo, seletivo e estável. Como catalisadores de Pd são intrinsecamente mais ativos do que Ni, estes são preferencialmente escolhidos. A utilização de um catalisador de alta atividade pode permitir que se atinja uma variedade de objetivos, tais como:

- Especificações mais estritas e rigorosas;
- Aumento do processamento da unidade;
- Aumento do tempo de campanha e tempo de vida;
- Redução do inventário necessário de catalisador.

Apesar de os catalisadores de Pd serem intrinsecamente mais seletivos, evitando a hidrogenação de compostos aromáticos, eles são menos tolerantes a venenos, se comparados aos catalisadores de Ni. Portanto, é necessária uma boa monitoração da qualidade da carga processada.

Um aspecto relevante diz respeito à distribuição do fluxo no interior do reator e está relacionado ao carregamento do catalisador. A má distribuição do fluxo pode ocorrer ao longo do reator, independentemente de quão uniforme o líquido tenha sido injetado no topo do reator. Esse tipo de má distribuição pode ser explicado pela não uniformidade da estrutura do leito. Quanto mais regular for o carregamento do leito catalítico no reator, melhor será a distribuição de fluxo alcançada. Logo, a arte de carregar leitos é fundamental nesta hora, para que problemas de má distribuição de fluxo sejam minimizados (BORREMANS *et al.*, 2004).

2.9. Modelagem Matemática e Cinética para a Hidrogenação de PYGAS

Os processos de hidrogenação de gasolina de pirólise geralmente utilizam catalisadores de Pd. A corrente de alimentação é gerada através do craqueamento de nafta ou gás natural. As reações químicas que ocorrem na hidrogenação destes hidrocarbonetos são numerosas. Tanto o processamento da nafta como o do gás natural envolvem um grande número de componentes, resultando praticamente na impossibilidade de determinar os mecanismos e as expressões cinéticas das diferentes reações que ocorrem no processo de hidrogenação. Por conseguinte, algumas proposições têm sido feitas sobre o mecanismo da reação e, conseqüentemente, para o desenvolvimento de modelos para esta reação.

Os modelos comumente propostos diferem em relação ao grupo de hidrocarbonetos considerados para representar a gasolina de pirólise, ao mecanismo de reação proposto, às equações de balanço implementadas e às expressões cinéticas consideradas. Adicionalmente, a literatura que aborda de forma aprofundada este

assunto é bastante escassa e omite, na maioria das vezes, dados cinéticos fundamentais para sua reprodução, tornando o trabalho de modelagem teórica bastante restrito.

CHENG (1986) foi o pioneiro na modelagem da reação de hidrogenação da gasolina de pirólise. Neste estudo, um reator piloto semi-batelada do tipo cesta foi usado para hidrogenar uma gasolina proveniente de um craqueamento de nafta em dois estágios. O catalisador utilizado foi do tipo Pd/Al₂O₃ comercial.

Os experimentos consideraram a hidrogenação do isopreno e do estireno separadamente. A cinética foi simplificada como se todos os dienos conjugados pudessem ser representados por um único componente e uma única taxa de reação, segundo o esquema apresentado abaixo:



Resultados completos, incluindo os dados cinéticos para ambas as hidrogenações em temperaturas e pressões diferentes, foram apresentados.

Outro trabalho relevante foi apresentado por NIJHUIS *et al.* (2003). NIJHUIS *et al.* (2003) modelou um reator *slurry* em escala laboratorial utilizando catalisador do tipo Pd/Al₂O₃ comercial para a hidrogenação de gasolina de pirólise. A reação de hidrogenação considerada foi de uma carga sintética de estireno a 5% em massa, utilizando como solvente o tolueno, que foi escolhida para representar a cinética da hidrogenação da gasolina de pirólise, a reação mais lenta dentre os compostos a serem hidrogenados. As simulações foram conduzidas a 323K e 15bar. Foram utilizados

balanços diferenciais para descrever as partículas de catalisador. Para o hidrogênio, admitiu-se que a concentração *bulk* se mantivesse saturada, enquanto a concentração *bulk* do estireno foi modelada de acordo o modelo clássico de reação e difusão em esferas, usando uma cinética do tipo Langmuir. Baseado nas observações experimentais, a reação foi considerada de primeira ordem para o hidrogênio e de ordem zero para o estireno.

MEDEIROS *et al.* (2007) realizou um estudo sobre a hidrogenação da gasolina de pirólise gerada a partir de nafta sobre Pd/Al₂O₃ em um *trickle bed* de bancada e propôs um mecanismo de reação. Os conjuntos de reações consideradas para compor esse mecanismo e a cinética estão representados pela hidrogenação de estireno a etilbenzeno; 1,7-octadieno a 1-octeno; 1-octeno a octano; 1,7-octadieno a 1,6-dimetilciclohexano e DCPD a adamantano (tetrahydroDCPD), respectivamente, como mostrado na Figura 5.

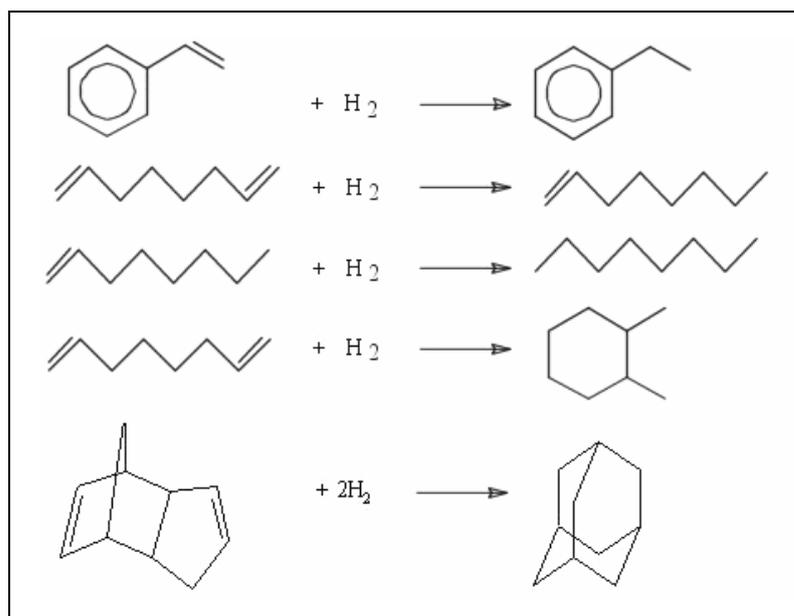


Figura 5: Reações de hidrogenação consideradas por MEDEIROS *et al.* (2007).

Essas reações foram descritas por um modelo cinético que considerava o fluxo simultâneo das fases reativas de gás e líquido através de um leito catalítico poroso. Considera-se que as fases líquida e gasosa estão em equilíbrio termodinâmico dentro do reator. O equilíbrio de adsorção de Langmuir entre a fase *bulk* e a superfície do catalisador foi considerado para todas as espécies.

Para descrever a hidrogenação da gasolina de pirólise, foi proposto que as taxas de reação fossem modeladas com o mecanismo de quatro passos proposto abaixo, onde:

H_2 (g): hidrogênio não adsorvido;

$H\sigma$ (s): hidrogênio dissociado adsorvido em um sítio ativo;

σ (s): sítio ativo desocupado;

HC (l): hidrocarboneto não adsorvido;

$HC\sigma$ (s): hidrocarboneto adsorvido em um sítio ativo;

$HC\sigma(s)-H\sigma$ (s): complexo instável de hidrocarboneto sobre o catalisador;

$HCH\sigma$ (s): espécies hidrogenadas adsorvidas no sítio ativo.

(1) Equilíbrio entre adsorção/dissociação do H_2 :



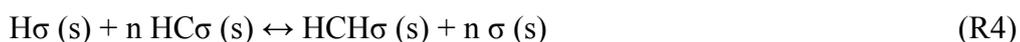
(2) Equilíbrio de adsorção das espécies de hidrocarboneto:



(3) Reação lenta (1ª ordem) das espécies adsorvidas no catalisador:



(4) Hidrogenação subsequente rápida:



Levando em conta as etapas apresentadas acima, MEDEIROS *et al.* (2007) propôs uma cinética que considera as interações dos reagentes, utilizando a fugacidade das espécies. Os parâmetros cinéticos e as constantes de Langmuir foram expressos como funções da temperatura de acordo com a representação de Arrhenius. Foi feita a estimação dos parâmetros $K_k(T)$ (constantes cinéticas das reações) e $K_j^{AD}(T)$ (constantes de adsorção dos componentes) através de um critério da máxima verossimilhança. O problema foi resolvido numericamente com o método simplex de Nelder-Mead. No entanto, este artigo se apresenta incompleto, uma vez que a apresentação dos dados foi muito restrita, causando a impossibilidade de reprodução independente do modelo.

Posteriormente ZHOU *et al.* (2007) apresentou um estudo bastante relevante e completo sobre a hidrogenação da gasolina de pirólise sobre catalisador de Pd/Al₂O₃ em um reator CSTR piloto. Experimentos feitos em escala piloto revelaram que os componentes envolvidos na reação competem por sítios ativos do catalisador. Conseqüentemente, o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood foi proposto para representar essas reações de hidrogenação. Admitiu-se que o hidrogênio é submetido a uma adsorção dissociativa e que existe uma relação não competitiva com as moléculas orgânicas. Por isso, foram considerados dois sítios ativos diferentes na superfície do catalisador: um sobre o qual adsorvem moléculas de hidrogênio e outro sobre o qual adsorvem moléculas orgânicas. Adicionalmente, as reações na superfície entre os átomos de hidrogênio adsorvidos e a molécula orgânica adsorvida foram consideradas como etapa determinante. O mecanismo proposto tem a forma:

(1) Equilíbrio entre adsorção/dissociação do H₂:



(2) Equilíbrio de adsorção das espécies de hidrocarboneto:



(3) Reação das espécies adsorvidas no catalisador:



onde s e t denotam sítios ativos para o hidrogênio e para as moléculas orgânicas, respectivamente, e O_i e O_{i+1} são, respectivamente, o reagente orgânico e seu intermediário correspondente. A hidrogenação da gasolina de pirólise sintética foi representada por um conjunto de reações modelos para compor o mecanismo e a cinética reacional. Essas reações estão representadas pela hidrogenação de ciclopentadieno a ciclopenteno; ciclopenteno a ciclopentano; estireno a etilbenzeno e 1-hexeno a hexano. Os parâmetros da cinética de reação e de adsorção foram estimados utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt.

ARPORNWICHANOP *et al.* (2008) estudaram a implementação de um esquema de controle preditivo baseado em modelo (MPC) em um reator de PYGAS industrial. O objetivo deste estudo era implementar o controlador para que a temperatura de entrada no reator fosse a variável manipulada, para garantir uma temperatura de saída especificada do reator. Um modelo baseado em equações fenomenológicas foi desenvolvido com algumas considerações, a saber: o reator opera adiabaticamente e isobaricamente; a dispersão axial em ambas as fases gasosa e líquida

são negligenciáveis; a resistência à transferência de massa entre a interface líquido-sólido e a resistência à difusão no poro do catalisador podem ser ignoradas; as reações ocorrem na fase líquida. Além disso, devido ao enorme número de reações e de componentes que fazem com que o modelo se torne complexo, todos os hidrocarbonetos que fazem parte deste sistema foram agrupados em três classes: diolefinas, olefinas e parafinas. O modelo foi apresentado, assim como os parâmetros fixos do reator industrial.

TAILLEUR *et al* (2008) estudou os efeitos da transferência de massa na hidrogenação do butadieno em reator de leito fixo de fluxo co-corrente descendente. A modelagem cinética utilizou parâmetros obtidos da mesma reação de hidrogenação, mas executada em um reator CSTR. Concluiu-se que as reações na superfície acontecem em dois tipos de sítios ativos do catalisador. Os sítios metálicos ficam dedicados à hidrogenação, enquanto os sítios ácidos são usados na isomerização, dimerização e polimerização. O modelo cinético empregado foi através da expressão de taxa heterogênea para uma reação em sítios duplos de Langmuir-Hinselwood. A adsorção e dessorção foram consideradas em equilíbrio, enquanto os passos da reação na superfície foram considerados como etapas controladoras da taxa de reação global.

Algumas outras considerações relevantes a respeito da modelagem matemática de reatores *trickle beds* são apresentadas por BIARDI *et al.* (1999). Por exemplo, discute-se que efeitos da dispersão axial são usualmente ignorados nas unidades industriais por causa dos baixos gradientes axiais de concentração; no entanto, em unidades piloto, a dispersão axial líquida deve ser considerada. Além disso, a

distribuição de calor ao longo do reator é essencialmente causada pelo mecanismo de convecção.

2.10. Comentários Finais

Observa-se que o processo industrial de hidrogenação de hidrocarbonetos utilizando reatores *trickle beds* está bem fundamentado no que diz respeito ao projeto, desenho e comportamento hidráulico. O mesmo pode-se dizer a respeito do catalisador industrial utilizado. Apesar de existirem muitos estudos sobre hidrogenação utilizando diversos tipos de catalisador e suportes, o quesito custo ainda torna a utilização de catalisadores sofisticados desfavorecida, sendo foco apenas de estudos em escala de bancada.

Os modelos que representam a hidrogenação em um reator *trickle bed* são diversos e de complexidades variadas. Entretanto, como os estudos existentes sobre modelagem de hidrogenação são dedicados a unidades de bancada, a complexidade do modelo pode ser consideravelmente maior. Além disso, é possível que os que os parâmetros estimados sejam de pouca utilidade na planta. O mesmo pode-se dizer sobre a modelagem cinética.

Especificamente sobre a hidrogenação da gasolina de pirólise, a literatura é escassa e sempre aborda o problema em escala laboratorial. Adicionalmente, todos os estudos apresentados têm como objetivo simular a hidrogenação da gasolina

proveniente do craqueamento de nafta, nada sendo relatado sobre a gasolina de pirólise advinda do craqueamento do gás natural.

Capítulo 3

MODELAGEM MATEMÁTICA E CINÉTICA

3.1. Introdução

Para estudar, projetar e analisar o desempenho de um reator catalítico de leito fixo, bem como otimizar sua operação, é fundamental dispor de um modelo matemático suficientemente representativo do processo. Este constitui importante ferramenta, pois facilita o entendimento sobre o comportamento do sistema e possibilita a simulação do desempenho em diferentes condições operacionais de maneira mais rápida, barata e segura do que se fossem feitos os testes na planta industrial.

Para que seja possível prever a conversão dos reagentes e a distribuição de produtos em sistemas reacionais, faz-se necessário desenvolver e implementar um modelo hidrodinâmico para o escoamento no reator e para o comportamento cinético. Para modelar o comportamento hidrodinâmico de sistemas reais, podem-se utilizar combinações e/ou modificações de reatores ideais em série ou em paralelo. A tarefa de modelagem nesse caso consiste em combinar de forma apropriada a desejada simplicidade matemática com necessário realismo físico.

FOGLER (2002) sugere as seguintes orientações gerais para que se desenvolvam modelos cinéticos e hidrodinâmicos de reatores não-ideais:

- 1) O modelo precisa ser matematicamente tratável. As equações utilizadas para descrever o reator químico devem ser resolvidas de forma eficiente sem dispêndio computacional excessivo;
- 2) O modelo precisa descrever realisticamente as características do reator não-ideal;
- 3) O modelo não deve depender de muitos parâmetros ajustáveis, já que o número excessivo de parâmetros pode transformar o processo de modelagem em mero exercício de ajuste de curva.

3.2. Modelo Matemático

É proposto a seguir um modelo fenomenológico para o reator de hidrogenação de gasolina de pirólise baseado em leis de conservação de massa e de energia. O reator de hidrogenação de gasolina de pirólise será modelado como um reator tubular (PFR) adiabático com dispersão axial. A adiabaticidade da operação é garantida pelas instalações de plantas industriais e o fluxo empistonado é suportado pelo fato de que o leito catalítico é formado por partículas pequenas. Neste tipo de modelo considerado, além do transporte por convecção, o fato de que cada componente na mistura também é transportado por difusão molecular e convectiva (dispersão). Estes transportes foram considerados no sentido axial, mas não no sentido radial.

Para construir o modelo do processo, utiliza-se a abordagem de sistema pseudo-homogêneo. A principal característica inerente a um modelo pseudo-homogêneo é a hipótese de que o sistema pode ser tratado como um meio contínuo, sem que se faça qualquer distinção entre a fase sólida e a fase fluida. Admite-se implicitamente que a

concentração dos reagentes e produtos e a temperatura no seio do fluido são as mesmas do meio catalítico (BABU *et al.*, 1999). Essa hipótese é equivalente a admitir que as resistências à transferência de calor e massa entre o seio do fluido e o meio catalítico são desprezíveis. O número de parâmetros não mensuráveis em modelos heterogêneos pode ser bastante grande, o que pode ser considerado como um grave problema em uma aplicação industrial, onde cargas complexas e variáveis no tempo são utilizadas. Por isso, mantém-se a estrutura do modelo tão simples quanto possível.

3.2.1. Balanço de Massa

O reator é considerado como um tubo reto de comprimento L , através da qual os reagentes escoam com uma velocidade v . $C_A(z,t)$ é a concentração do reagente A, a uma distância z da entrada, onde a concentração é C_{AF} .

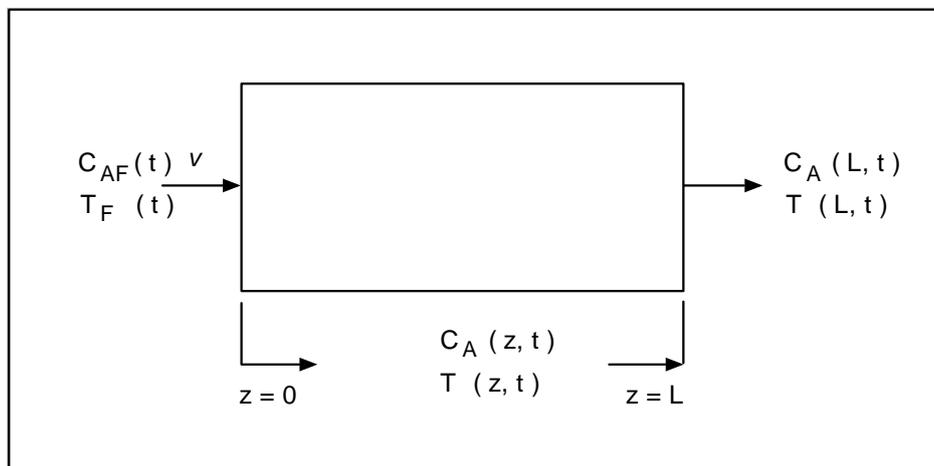


Figura 6: Esquema do reator tubular.

O balanço de massa para um componente genérico A pode ser escrito na forma:

$$\frac{\partial C_A(z,t)}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_A(z,t)}{\partial z^2} - v \frac{\partial C_A(z,t)}{\partial z} + r_A(z,t) \quad (1)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$z = 0, \quad C_A = C_{AF}(t) \quad (2)$$

$$z = L, \quad \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

$$t = 0, \quad C_A(z,0) = C_{A0}(z) = C_{A0} \quad (4)$$

onde D_m é o coeficiente de dispersão axial efetivo do componente A, v é a velocidade do escoamento do fluido no reator, C_A é a concentração de um componente genérico A, r_A é o termo de reação e t é o tempo. A primeira condição de contorno admite que a concentração na entrada é conhecida, enquanto a segunda condição de contorno admite uma condição de pseudo-equilíbrio na saída. A condição inicial admite que, no início, o reator está preenchido de forma homogênea na concentração C_0 .

À primeira vista, este modelo simples parece ter a capacidade de levar em conta apenas os efeitos da mistura axial. Contudo, esta abordagem pode compensar não apenas efeitos causados por mistura axial, mas também aqueles causados por mistura radial. Neste caso, o coeficiente de dispersão axial pode refletir outras não-idealidades do escoamento. Estas demonstrações são apresentadas em FOGLER (2002).

3.2.2. Balanço de Energia

Os efeitos térmicos associados às reações químicas tornam necessária a implementação do balanço de energia, na forma:

$$(\rho C_p)_L \frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = k_t \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} - (\rho C_p)_E v \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} + (-\Delta H)r_A(z,t) \quad (5)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$z = 0, \quad T = T_F(t) \quad (6)$$

$$z = L, \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (7)$$

$$t = 0, \quad T(z,0) = T_0(z) = T_0 \quad (8)$$

onde T é a temperatura do leito catalítico, ρ é a massa específica, C_p é a capacidade calorífica, k_t é a condutividade térmica efetiva do meio reacional e ΔH é a entalpia da reação. Os índices L e E dizem respeito especificamente ao leito catalítico (que absorve calor, mas não escoa) e ao fluido. As condições de contorno podem ser interpretadas de forma similar àquelas apresentadas nas Equações (2-4).

3.3. Modelo Cinético

NIJHUIS *et al.* (2003) observou, através de experimentos de hidrogenação de PYGAS sobre catalisador do tipo Pd/Al₂O₃ comercial, que o estireno representava muito bem a reação complexa desta carga, já que este composto é mais lentamente hidrogenado que os demais. Sabendo que a velocidade da etapa mais lenta governa a taxa de reação global, concluiu que a modelagem do composto mais recalcitrante da gasolina a ser hidrogenada era suficiente para que a representatividade deste *lump* de componentes fosse satisfeita. Durante os experimentos, NIJHUIS *et al.* (2003) observou ainda que a cinética desta reação é de primeira ordem para o hidrogênio e de ordem zero para o estireno, na forma de uma equação de taxa do tipo Langmuir-Hinshelwood. Na expressão cinética desenvolvida, a concentração do hidrogênio é levada em consideração em um termo separado da expressão de Langmuir-Hinshelwood, significando que a adsorção do hidrogênio é possivelmente independente da adsorção das demais moléculas orgânicas em diferentes sítios de adsorção.

A taxa de reação proposta por NIJHUIS *et al.* (2003) para o estireno (Figura 7) está apresentada na Equação (9). A equação desconsidera a influência do enxofre, uma vez que a carga processada possui concentração baixa de compostos de enxofre.

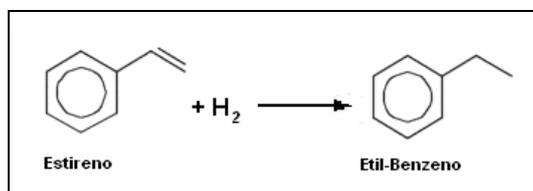


Figura 7: Conversão de Estireno a Etil-benzeno.

$$r_{est} = kC_{H_2} \frac{K_{est} C_{est}}{1 + K_{est} C_{est}} \quad (9)$$

NIJHUIS *et al.* (2003) estimou a constante de velocidade k e a constante de equilíbrio K_{est} para as condições experimentais analisadas. Apesar disso, não apresentou a descrição estatística apropriada dos resultados obtidos. A Equação de Arrhenius na sua forma parametrizada (BOX, 1960; HIMMELBLAU, 1970; KITTRELL, 1970; WATTS, 1994) pode ser usada para inserir o efeito de temperatura na forma:

$$k = k_{ref} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (10)$$

onde os parâmetros da equação reparametrizada estão relacionados com os parâmetros da forma tradicional da Equação de Arrhenius de acordo com:

$$k_{ref} = k_0 \exp \left(\frac{-E_a}{RT_{ref}} \right) \quad (11)$$

onde E_a é a energia de ativação e R é a constante universal dos gases. k_{ref} é a constante de reação na temperatura de referência T_{ref} . Por outro lado, quando T_{ref} é suficientemente grande, k_{ref} tende a k_0 ; ou seja, o fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius corresponde à constante de reação quando a temperatura de referência é suficientemente grande. T_{ref} é geralmente igual ao valor central da faixa de temperatura considerada nos experimentos (HIMMELBLAU, 1970; WATTS, 1994). A reparametrização é adequada para reduzir (e até eliminar) a correlação entre os parâmetros durante a etapa de estimação (SCHWAAB e PINTO, 2007).

3.4. Adimensionalização

O modelo matemático consiste em um sistema de duas equações diferenciais parciais oriundas dos balanços de massa e energia no reator. Para obter a solução do modelo matemático, as equações diferenciais parciais são inicialmente adimensionalizadas e posteriormente reduzidas a um conjunto de equações diferenciais ordinárias, através da aplicação de um método de discretização (PINTO e LAGE, 2001).

Os balanços de massa e de energia foram adimensionalizados na forma:

$$x = \frac{z}{L} \quad (12)$$

$$\tau = \frac{v t}{L} \quad (13)$$

$$\gamma = \frac{C_A - C_{A0}}{C_{AF} - C_{A0}} \quad (14)$$

$$\phi = \frac{T - T_0}{T_F - T_0} \quad (15)$$

$$X = \frac{(\rho C_p)_E}{(\rho C_p)_L} \quad (16)$$

onde L é o comprimento do leito, C_{A0} é a concentração inicial do componente A no reator, C_{AF} é uma concentração de alimentação de referência do componente A, T_0 é a

temperatura inicial no reator e T_F é uma temperatura de referência de alimentação.

Portanto,

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_m} \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2} - \frac{\partial \gamma}{\partial x} + R \quad (17)$$

onde

$$R = \frac{r_A L}{v(C_F - C_0)} \quad (18)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$x = 0, \quad \gamma = 1 \quad (19)$$

$$x = 1, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial x} = 0 \quad (20)$$

$$\tau = 0, \quad \gamma(x,0) = \gamma_0(x) = 0 \quad (21)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial \tau} = \frac{1}{Pe_i} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - X \frac{\partial \phi}{\partial x} + (\Delta h)R \quad (22)$$

onde

$$\Delta h = \frac{(-\Delta H)(C_{AF} - C_{AO})L}{(\rho C_p)_L (T_L - T_0)} \quad (23)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$x = 0, \quad \phi = 1 \quad (24)$$

$$x = 1, \quad \frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad (25)$$

$$\tau = 0, \quad \phi(x,0) = \phi_0(x) = 0 \quad (26)$$

onde

$$Pe_m = \frac{v.L}{D_m} \text{ é número de Peclet mássico} \quad (27)$$

$$Pe_t = \frac{v.L}{\alpha} \text{ é número de Peclet de temperatura} \quad (28)$$

$$\alpha = \frac{k_t}{(\rho C_p)_L} \text{ é a difusividade térmica do meio} \quad (29)$$

$$v = \frac{(F_F + F_R) \cdot \mathcal{E}}{\rho \pi R_r^2} \text{ é a velocidade de escoamento do fluido} \quad (30)$$

onde F_F e F_R são vazões volumétricas de carga fresca e de reciclo respectivamente, ε é a porosidade do meio e R_r é o raio do reator.

3.5. Discretização do Modelo Matemático

A formulação matemática conduziu a um sistema de duas equações diferenciais parciais. Vários métodos numéricos são utilizados para discretizar tais equações e tornar possível a simulação computacional. Dentre as várias técnicas existentes, foi utilizada neste trabalho a técnica de resíduos ponderados. Esta técnica é adequada para resolução de equações diferenciais e é usualmente utilizada para resolver problemas com domínios finitos e bem definidos (PINTO e LAGE, 2001). A técnica de ponderação aplicada foi a de Colocação Ortogonal. De acordo com essa técnica, a solução aproximada é especificada como um polinômio que satisfaz as condições de contorno e torna nulo o resíduo da equação em pontos específicos do domínio de interesse (pontos de colocação). Os pontos de colocação podem ser obtidos como as raízes de um certo polinômio ortogonal, visando a minimização dos resíduos de aproximação. As soluções polinomiais podem ser escritas na forma:

$$\gamma(x, \tau) = \sum_{i=0}^{N+1} l_i(x) \cdot \gamma_i(\tau) \quad (31)$$

$$\phi(x, \tau) = \sum_{i=0}^{N+1} l_i(x) \cdot \phi_i(\tau) \quad (32)$$

onde l_i são os polinômios interpoladores de Lagrange e N são os pontos internos de colocação. $\gamma_i(\tau)$ e $\phi_i(\tau)$ são os valores de $\gamma(x, \tau)$ e $\phi(x, \tau)$ nos pontos de colocação x_i .

Os polinômios interpoladores de Lagrange podem ser escritos na forma:

$$l_i(x) = \prod_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{N+1} \frac{(x - x_j)}{(x_i - x_j)} \quad i = 0 \dots N + 1 \quad (33)$$

Substituindo as aproximações nas equações originais do balanço de massa e de energia, respectivamente, é possível gerar as expressões dos resíduos, na forma:

$$Res_\gamma(x, \tau) = \sum_{i=0}^{N+1} l_i(x) \frac{d\gamma_i(\tau)}{d\tau} + \sum_{i=0}^{N+1} \frac{dl_i(x)}{dx} \gamma_i(\tau) - \frac{1}{Pe_m} \sum_{i=0}^{N+1} \frac{d^2 l_i(x)}{dx^2} \gamma_i(\tau) - R = 0 \quad (34)$$

$$Res_\phi(x, \tau) = \sum_{i=0}^{N+1} l_i(x) \frac{d\phi_i(\tau)}{d\tau} + X \sum_{i=0}^{N+1} \frac{dl_i(x)}{dx} \phi_i(\tau) - \frac{1}{Pe_t} \sum_{i=0}^{N+1} \frac{d^2 l_i(x)}{dx^2} \phi_i(\tau) - (\Delta h)R = 0 \quad (35)$$

Obrigando os resíduos do balanço de massa e de energia a serem nulos nos pontos de colocação, resulta:

$$\frac{d\gamma_j}{d\tau} = - \sum_{i=0}^{N+1} A_{ij} \gamma_i + \frac{1}{Pe_m} \sum_{i=0}^{N+1} B_{ij} \gamma_i + R_i \quad j=1 \dots N \quad (36)$$

$$\frac{d\phi_j}{d\tau} = -X \sum_{i=0}^{N+1} A_{ij} \phi_i + \frac{1}{Pe_t} \sum_{i=0}^{N+1} B_{ij} \phi_i + (\Delta h)R_i \quad j=1 \dots N \quad (37)$$

onde $A_{ij} = \left. \frac{\partial l_j(x)}{\partial x} \right|_{x=i}$ e $B_{ij} = \left. \frac{\partial^2 l_j(x)}{\partial x^2} \right|_{x=i}$.

As equações adicionais são dadas pelas condições de contorno para o balanço de massa:

$$\gamma_0 = 1 \quad (38)$$

$$\sum_{j=0}^{N+1} A_{N+1,j} \gamma_j = 0 \quad (39)$$

$$\gamma_j(0) = 0 \quad j = 1 \dots N \quad (40)$$

e para o balanço de energia:

$$\phi_0 = 1 \quad (41)$$

$$\sum_{j=0}^{N+1} A_{N+1,j} \phi_j = 0 \quad (42)$$

$$\phi_j(0) = 0 \quad j = 1 \dots N \quad (43)$$

Assim, dados os perfis iniciais constantes de temperaturas e concentrações (ou seja, o valor dos coeficientes no instante $\tau = 0$), é possível integrar o sistema de Equações (36-37) para obter a evolução temporal do perfil aproximado de temperaturas

e concentrações do reator. Os pontos de colocação foram calculados utilizando a função peso $W(x) = 1$ no intervalo do problema $[0, 1]$, que impõe que os resíduos globais dos balanços de massa e de energia sejam iguais a zero no domínio do problema. Os N pontos de colocação internos são as raízes do polinômio de grau N de família de polinômios ortogonais cuja definição é uma seqüência de polinômios de grau crescente que satisfazem a relação:

$$\int_0^1 W(x) p_N(x) p_i(x) dx = 0, \quad i = 0 \dots N - 1 \quad (44)$$

Foram utilizadas técnicas de integração de Runge-Kutta de 4^a ordem para resolver o problema dinâmico (GILL, 1951). O modelo foi implementado em linguagem FORTRAN, em um computador *AMD Turion™ 64 X2 Mobile Technology TL-60 2.00 GHz* com 3GB de memória RAM.

3.6. Propriedades Físicas e Parâmetros

Algumas propriedades características do leite e do fluido foram calculadas e fixadas durante a simulação, uma vez que era necessário ter valores desses parâmetros como estimativas iniciais no procedimento de reconciliação de dados com simultânea estimação de parâmetros. A base para o cálculo das propriedades foi obtida através de simulação em simulador comercial *Aspen Plus 2006®*, utilizando valores de projeto e uma equação de estado SRK (SOAVE, 1972) para cálculo de um *flash* simples. As condições de alimentação do reator usadas para execução das simulações estão descritas na Tabela 2.

Os valores fixados para execução da simulação e tarefa de estimação de parâmetros foram:

- Concentração de hidrogênio;
- Massa molar da gasolina;
- Densidade da gasolina;
- Capacidade calorífica mássica da gasolina;
- Condutividade térmica da gasolina.

Tabela 2: Condições de alimentação do reator.

Item	Fórmula	Unidades	Carga do Reator	Carga de Hidrogênio
Temperatura	---	°C	56,2	39,9
Pressão	---	Kg/cm ² _g	26,4	26,8
Fração de vaporização	---	---	0	1
Vazão mássica total	---	kg/h	29.213,1	70
Vazão Molar por Componente				
Hidrogênio	H ₂	kmol/h	4,13	34,72
Metano	CH ₄		0,07	0,00
1,3 butadieno	C ₄ H ₆		0,15	0,00
1-buteno	C ₄ H ₈		1,10	0,00
N-butano	C ₄ H ₁₀		0,27	0,00
1-penteno	C ₅ H ₁₀		103,18	0,00
N-hexano	C ₆ H ₁₄		28,56	0,00

Benzeno	C_6H_6		137,84	0,00
Tolueno	C_7H_8		24,62	0,00
O-xileno	C_8H_{10}		13,41	0,00
Estireno	C_8H_8		2,44	0,00
Indeno	C_9H_8		40,53	0,00

Como resultado da simulação no *Aspen Plus 2006*®, foi admitido neste trabalho que a concentração de hidrogênio na fase vapor é igual a 98,7%, cujo valor corresponde a 162,2 mol/m³. Assume-se neste trabalho que a concentração de hidrogênio na fase vapor é fixa em 98,7%. Foram realizadas algumas medições de concentração de hidrogênio na fase gasosa na saída do reator e o valor observado ficou na faixa de 92% a 96%. Este valor pode variar em função da vaporização da gasolina, mas neste trabalho será considerado que esta vaporização é fixa de acordo com simulações realizadas simulando as condições de processo reais. A massa molar e a densidade da gasolina na fase líquida resultaram nos valores de 81,9 g/mol e 769,4 kg/m³, respectivamente, enquanto que a capacidade calorífica da gasolina e sua condutividade térmica resultaram em 1,87 kJ/kgK e 0,46 kJ/hmK.

Foi necessário também definir a porosidade do meio. A porosidade depende da forma e tamanho das partículas (granulometria). Foi então realizado um teste de bancada com o catalisador comercial utilizado no reator e a gasolina hidrogenada para cálculo da porosidade (Figura 8). O teste consistiu em preencher uma proveta até o volume de 20 ml com catalisador e posteriormente completar esse mesmo volume com gasolina hidrogenada utilizando uma pipeta graduada. O teste resultou na utilização de

um volume de gasolina de 14,3 ml em uma proveta com preenchimento de catalisador de 20 ml. O resultado corresponde a uma porosidade de 0,72.



Figura 8: Teste de determinação da porosidade do leito catalítico.

A Tabela 3 apresenta um resumo dos valores das propriedades físicas e parâmetros que foram utilizados durante a etapa de simulações.

Alguns parâmetros do modelo de hidrogenação de gasolina de pirólise que devem ser estimados são:

- ΔH : Entalpia da reação (kJ/mol) na Equação (23);
- E_a : Energia de ativação (kJ/mol) na Equação (10);
- K_{est} : Constante de equilíbrio do estireno (m^3/mol) na Equação (9);
- k_{ref} : Fator pré-exponencial (1/h) na Equação (10);
- k_f : Condutividade térmica (kJ/mh $^{\circ}C$) na Equação (29);

- D_m : Coeficiente de dispersão (m^2/h) na Equação (27);
- $(\rho C_p)_L$: Capacitância calorífica do leito ($kcal/m^3K$) nas Equações (16) e (29).

Tabela 3: Propriedades físicas e parâmetros mantidos fixos.

Item	Valor	Unidades
Concentração de hidrogênio	162,2	mol/m^3
Massa molar da gasolina	81,9	g/mol
Densidade da gasolina	769,4	kg/m^3
Porosidade do leito	72	%
Capacidade calorífica mássica	1,87	$kcal/kg.K$
Raio do reator	0,45	m
Comprimento do reator	3,8	m
Condutividade térmica da gasolina	0,46	kJ/hmK

A estimação do parâmetro ΔH é importante porque a composição da carga está sujeita a variações não mensuráveis. Dessa forma, estima-se uma exotermicidade efetiva para a reação. A estimação de E_a , K_{est} , k_{ref} e $(\rho C_p)_L$ são importantes porque o catalisador industrial não tem a mesma composição e propriedades dos compostos modelos estudados na literatura. A estimação do k_t e D_m são fundamentais porque não é possível descrever de forma precisa como a condutividade térmica e a difusividade mássica dependem da estrutura do leito e da hidrodinâmica do escoamento.

A estimação dos parâmetros do modelo é extremamente importante para os projetos e avaliações de desempenho do processo. Uma vez estimados os parâmetros, os perfis de temperatura e composição podem ser calculados numericamente. O perfil de temperatura é muito importante porque afeta diretamente a seletividade, a conversão e a estabilidade do reator de hidrogenação de gasolina.

3.7. Dados de Projeto

São apresentadas na Tabela 4 as características principais do reator industrial cuja carga foi utilizada como fonte de estudo deste trabalho.

Tabela 4: Características principais do reator de hidrogenação de PYGAS industrial.

Item	Valor/Unidade
Pressão do reator	kg/cm²g
Topo	26,4
Fundo	25,7
Temperatura	°C
Carga de gasolina de pirólise bruta	38
Hidrogênio de alta pureza	40
Entrada do reator (início de campanha)	56
Entrada do reator (fim de campanha)	152
Saída do reator (início de campanha)	106
Saída do reator (fim de campanha)	190
Vazão	kg/h

Gasolina de pirólise bruta	4.973
Reciclo de líquido	24.858
Carga do reator	29.830
H ₂ para o reator	69

3.8. Validação Numérica do Modelo

Com o objetivo de observar se o modelo implementado responde corretamente às perturbações nas variáveis de entrada, foram apresentados estudos de simulação. Inicialmente, o desempenho do simulador foi testado com diferentes pontos internos de colocação, como apresentado nas Figuras 9 e 10, para definição do número ideal de pontos internos de colocação que garantam obtenção de perfis precisos e tempos computacionais suficientemente baixos. Para isso, foram usados os parâmetros apresentados na Tabela 3.

As estimativas iniciais dos parâmetros foram retiradas de NIJHUIS *et al.* (2003) e ARPORNWICHANOP *et al.* (2008), além daqueles que foram previamente calculados e apresentados na Tabela 3. Para que k_{ref} seja calculado o valor de k e de T_{ref} devem ser também conhecidos. A Tabela 5 abaixo resume os valores utilizados para os parâmetros, para fins de validação do modelo.

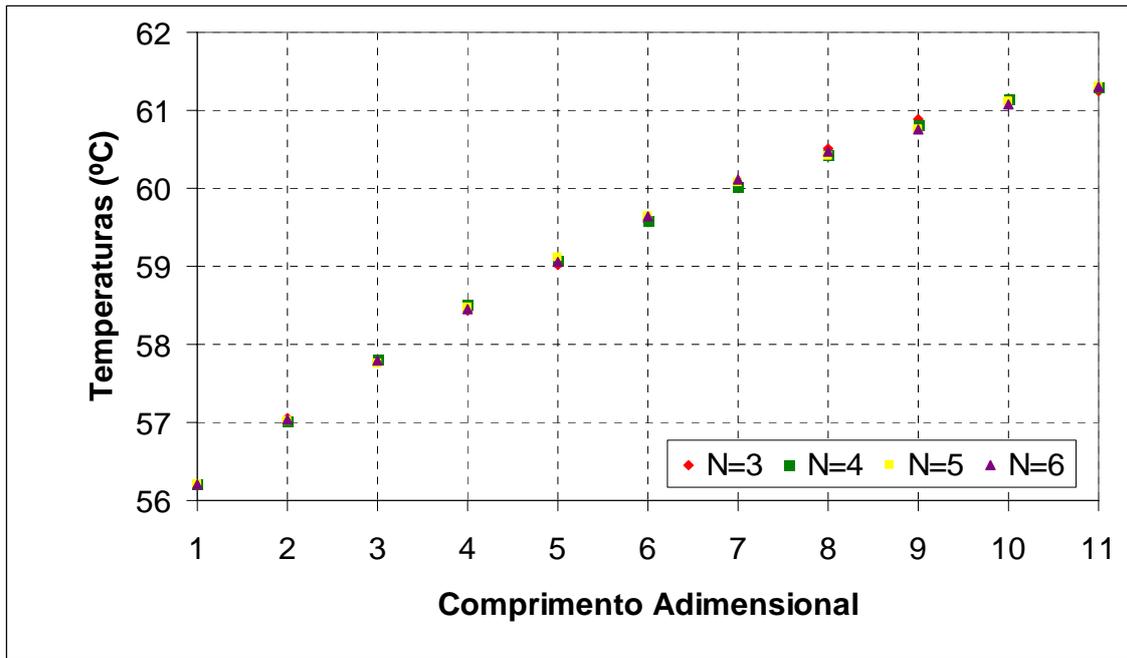


Figura 9: Simulação estacionária do perfil de temperatura para vários pontos internos de colocação.

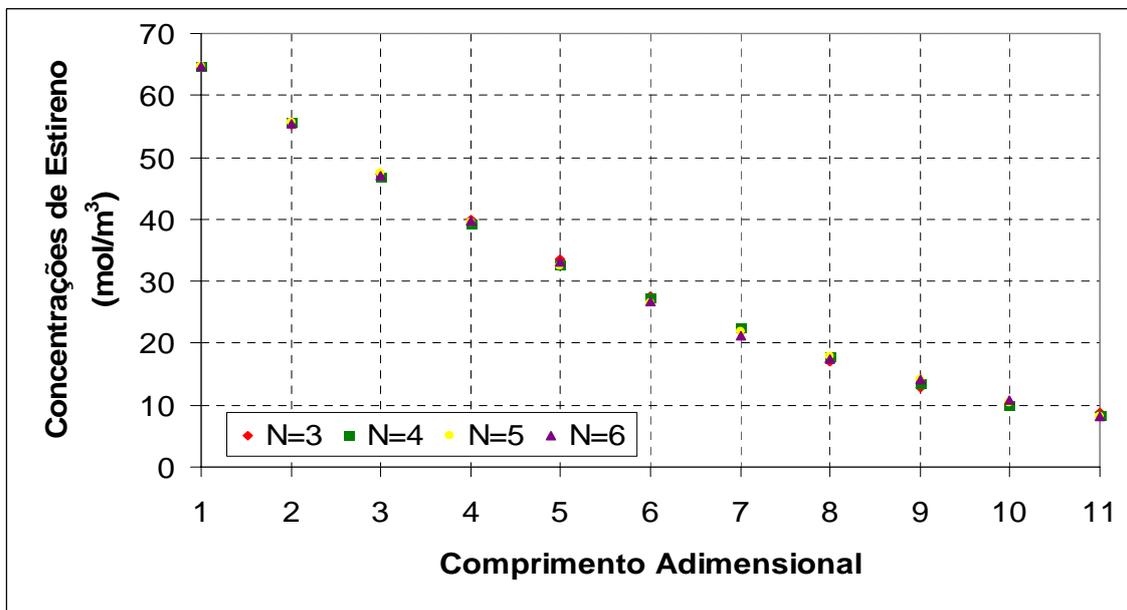


Figura 10: Simulação estacionária do perfil de concentração para vários pontos internos de colocação.

Tabela 5: Parâmetros utilizados para validação do modelo.

Item	Valor	Unidade	Referência
Entalpia da reação (ΔH)	125	kJ/mol	ARPORNWICHANOP <i>et al.</i> (2008)
Energia de ativação (E_a)	41	kJ/mol	JACKSON e SHAW (1996)
Constante de equilíbrio do estireno (K_{est})	0,013	m ³ /kg	NIJHUIS <i>et al.</i> (2003)
Condutividade térmica (k_t)	0,46	kJ/mh°C	Aspen Plus 2006® (Equação SRK)
Coefficiente de dispersão (D_m)	10 ⁻⁹	m ² /h	ARPORNWICHANOP <i>et al.</i> (2008)
Constante de velocidade específica da reação (k)	120.600	1/h	NIJHUIS <i>et al.</i> (2003)
Temperatura de referência (T_{ref})	378	K	HIMMELBLAU (1970) e WATTS (1994)

Observa-se que a solução numérica do estado estacionário depende muito pouco do número de pontos internos de colocação utilizados. Para todos os efeitos, a solução obtida com 5 pontos internos de interpolação já pode ser considerada suficientemente boa e ágil (a simulação demora 5 segundos), adequada para a utilização durante a etapa de simulação nesta dissertação. Portanto, exceto seja feita menção explícita ao contrário, foram sempre usados 5 pontos de colocação internos nos estudos de simulação efetuados. Em seguida, foram validados os balanços de massa e de energia do processo, utilizando para isso valores nominais de projeto da unidade industrial. Quatro cenários foram utilizados para ratificação do modelo, levando-se em conta que os perfis de temperaturas e de concentrações são influenciados pela temperatura de entrada,

concentração de entrada, vazão de carga fresca e vazão de reciclo. Os cenários estão esquematizados na Tabela 6.

Tabela 6: Simulações realizadas para validação do modelo.

Número da Simulação	Temperatura de Entrada (°C)	Concentração de Estireno na Entrada (mol/m³)	Vazão de Carga Fresca (kg/h)	Vazão de Reciclo (kg/h)
Base Projeto	56,2	64,7	4.972	24.858
Teste 1 A	61,8	64,7	4.972	24.858
Teste 1 D	50,6	64,7	4.972	24.858
Teste 2 A	56,2	71,2	4.972	24.858
Teste 2 D	56,2	58,2	4.972	24.858
Teste 3 A	56,2	64,7	5.469	24.858
Teste 3 D	56,2	64,7	4.475	24.858
Teste 4 A	56,2	64,7	4.972	27.344
Teste 4 D	56,2	64,7	4.972	22.372

A simulação “Base Projeto” foi conduzida com dados de projeto. Nos Testes 1 A-D, as simulações consideraram o aumento e redução da temperatura de entrada em 10%, respectivamente. Nos Testes 2 A-D, as simulações consideraram o aumento e redução da concentração de estireno na entrada em 10%, respectivamente. Nos Testes 3 A-D, as simulações consideraram o aumento e redução da vazão de carga fresca em 10%, respectivamente. Nos Testes 4 A-D, as simulações consideraram o aumento e redução da vazão de reciclo em 10%, respectivamente.

Os resultados dos testes de validação do modelo são apresentados abaixo, onde as variáveis de saída são perturbadas frente às variações efetuadas nas variáveis de entrada. O comportamento mostrado é comparativo entre os perfis obtidos com os valores nominais de projeto e os degraus de +/- 10%.

Os comportamentos apresentados nas Figuras 11 e 12 mostram que o aumento de temperatura afeta o perfil de conversão do estireno. Quanto maior a temperatura do leito, maior a conversão do composto de interesse e menor a concentração final do estireno. A Figura 11 também mostra que o salto de temperaturas se mantém aproximadamente constante, por causa da pequena sensibilidade da conversão à mudança de temperatura de entrada. Neste caso, como o sistema é adiabático, o salto de temperatura é proporcional à conversão e a resposta é consistente.

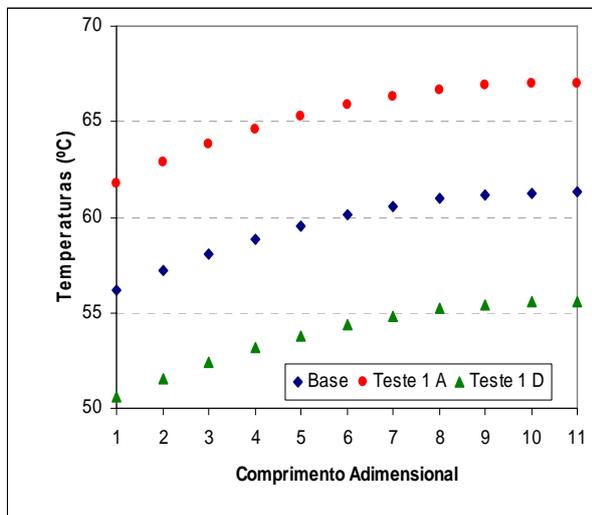


Figura 11: Perfil estacionário de temperatura (Teste 1).

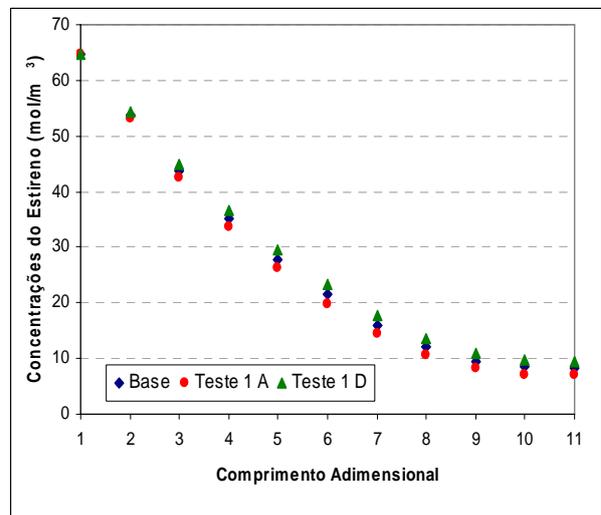


Figura 12: Perfil estacionário de concentração (Teste 1).

As Figuras 13 e 14 mostram que o aumento na concentração do estireno na entrada do reator provoca o aumento de temperatura, devido ao fato de que a reação desses compostos é exotérmica.

As Figuras 15-18 fazem referência às mudanças das vazões de entrada no reator de hidrogenação de PYGAS. A variação da carga fresca causa menos impacto no desempenho do reator que a variação na carga de reciclo, uma vez que a carga de reciclo é cinco vezes maior que a da carga fresca. No entanto, as perturbações refletem o mesmo comportamento: um aumento de vazão de quaisquer das cargas promove um efeito de lavagem no leito, que diminui a temperatura e dilui a carga reativa ao longo do reator. Esse efeito é causado pelo aumento da velocidade espacial e o menor tempo de residência dentro do reator.

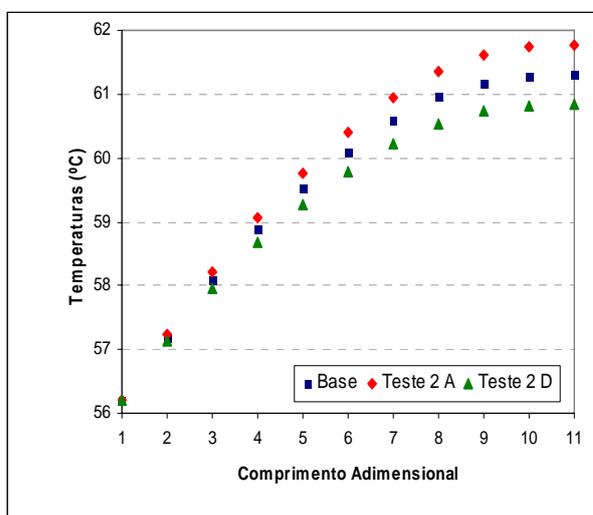


Figura 13: Perfil estacionário de temperatura (Teste 2).

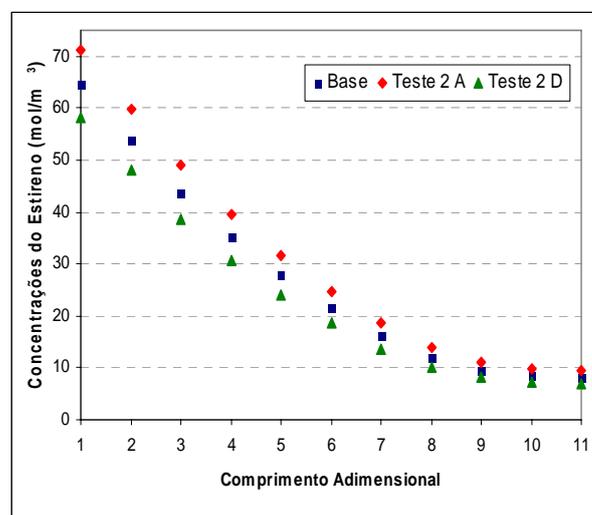


Figura 14: Perfil estacionário de concentração (Teste 2).

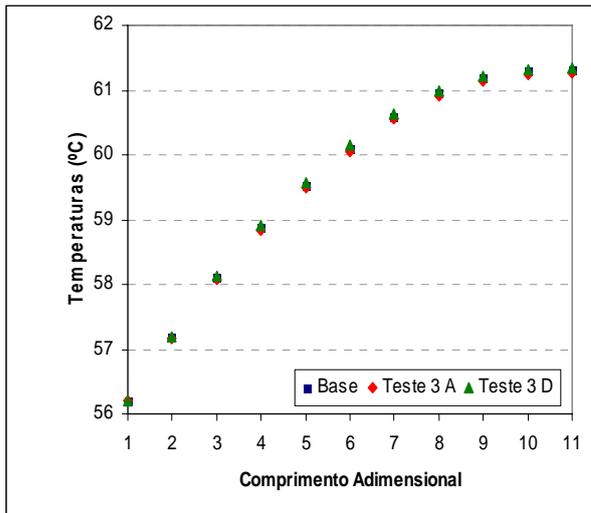


Figura 15: Perfil estacionário de Temperatura (Teste 3).

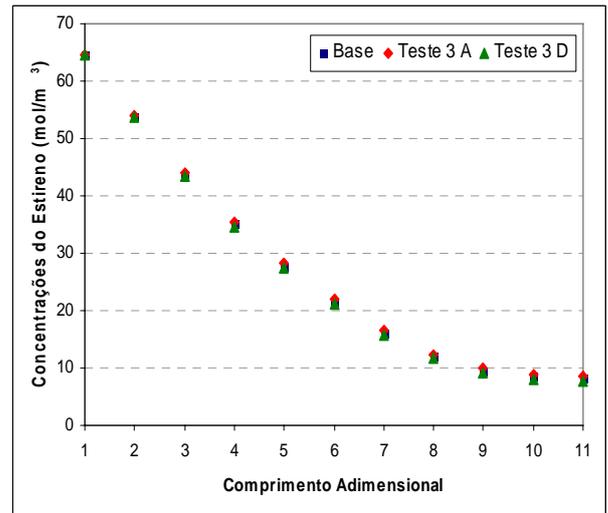


Figura 16: Perfil Estacionário de concentração (Teste 3).

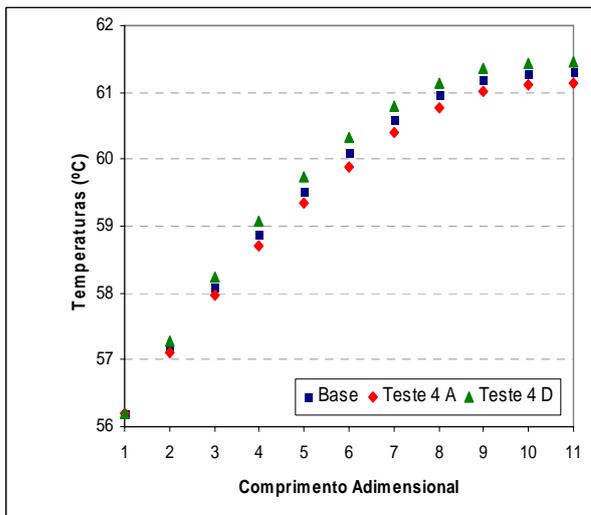


Figura 17: Perfil estacionário de temperatura (Teste 4).

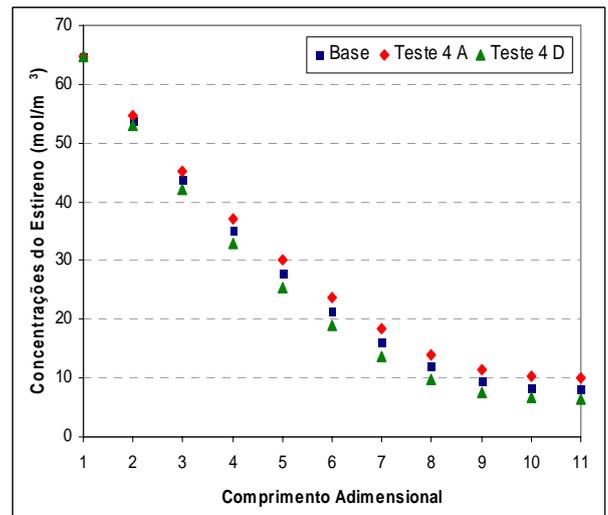


Figura 18: Perfil estacionário de concentração (Teste 4).

As Figuras 19 e 20 mostram a validação do modelo quanto à conservação da massa e conservação da energia. Esta validação foi feita considerando, na simulação, $K_{est} = 0$ e $\Delta H = 0$, respectivamente. É mostrado, através da simulação, que a

conservação de massa e energia é garantida em ambos os casos, pois a concentração de estireno e a temperatura do leito se mantêm inalteradas.

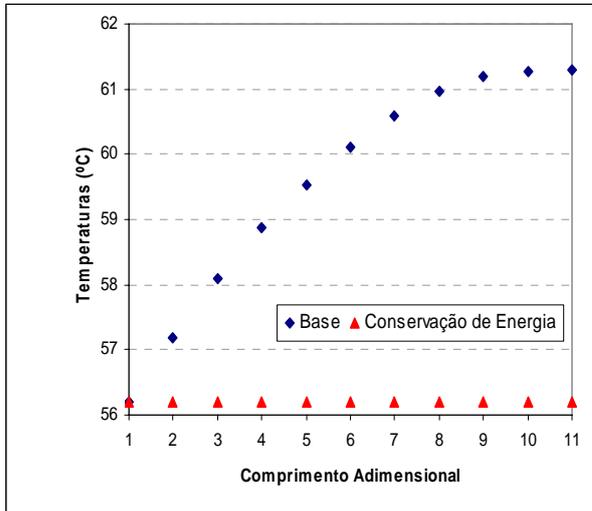


Figura 19: Conservação de massa na ausência de reação.

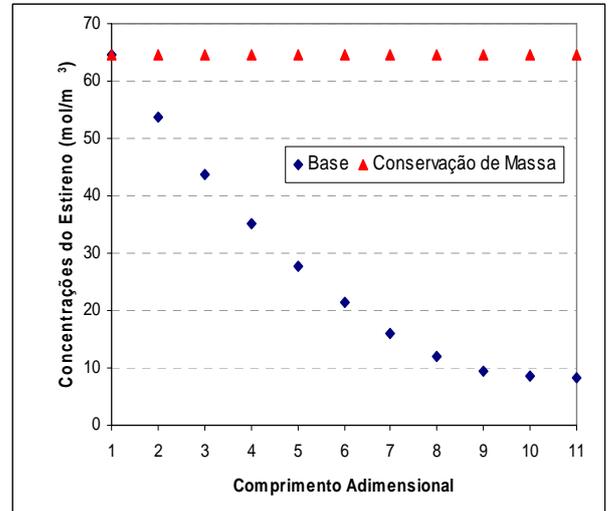


Figura 20: Conservação de energia na ausência de reação.

Simulações foram também realizadas para verificar a sensibilidade das variáveis de saída frente às mudanças nos parâmetros que serão estimados. Os resultados estão mostrados nas Figuras 21 a 26.

A Figura 21 mostra que as variáveis de saída são bastante suscetíveis às variações da energia de ativação ao longo de uma faixa de valores bastante ampla. Portanto, parece ser fundamental a boa estimativa deste parâmetro para a análise do reator industrial. Quanto maior a energia de ativação, menores as temperaturas e conversões alcançadas. A natureza exotérmica da reação amplifica o efeito, devido ao aumento das taxas de reação esperado com a redução da energia de ativação.

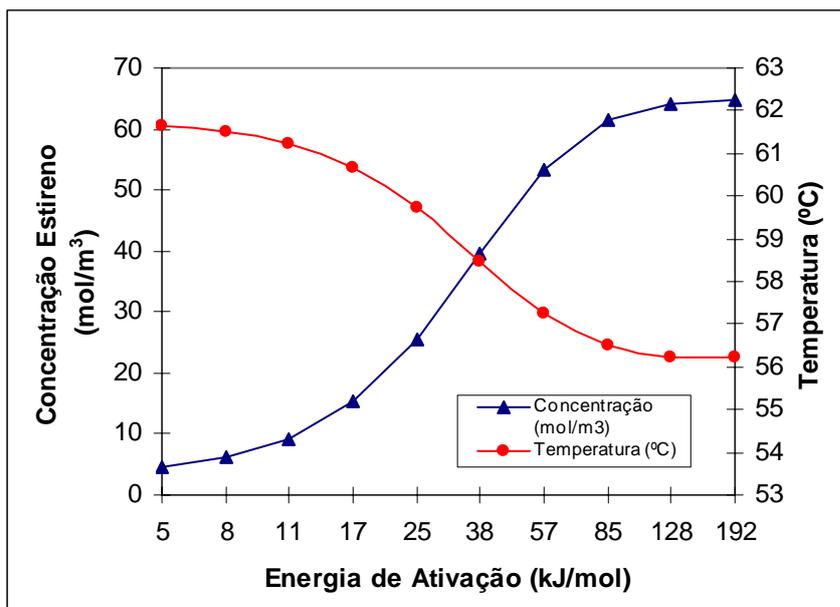


Figura 21: Teste de sensibilidade da energia de ativação, valores especificados na saída do reator.

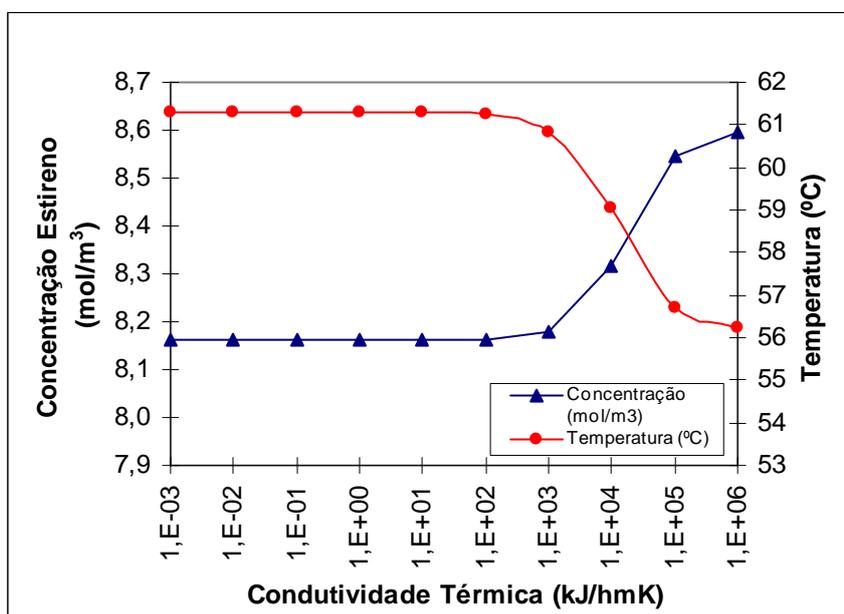


Figura 22: Teste de sensibilidade da condutividade térmica, valores especificados na saída do reator.

A Figura 22 mostra que a condutividade térmica apenas impacta as variáveis de saída em uma faixa onde seu valor é muito superior à estimativa inicial prevista através de simulação no *Aspen Plus 2006*® e através de valores reportados na literatura.. Portanto, é bastante provável que estes parâmetros sejam pouco relevantes para a confecção do simulador. Situação semelhante acontece com o parâmetro de dispersão axial, como observado na Figura 23. Isso indica que o problema é fortemente dominado pela convecção, como já documentado na literatura (RICE, 1995; BIARDI *et al.*, 1999; NAUMAN, 2001; FOGLER, 2002). Nesse caso, é importante perceber, na Equação (35), que um único parâmetro térmico global descreve as variações de temperatura no leito catalítico na condição de estado estacionário. O parâmetro térmico pode ser escrito na forma:

$$k = \frac{(-\Delta H)L}{v(\rho C_p)_L(T_F - T_0)X} = \frac{(-\Delta H)L}{v(\rho C_p)_E(T_F - T_0)} \quad (45)$$

Portanto, parece claro que a estimacão de $(-\Delta H)$ é fortemente influenciada pelas incertezas existentes em relação às propriedades do fluido que escoa (uma mistura de gás e líquido).

As Figuras 24-26 mostram que a sensibilidade das respostas a mudanças do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, da constante de equilíbrio do estireno e da entalpia de reação é bastante acentuada. Particularmente, as faixas onde as sensibilidades são mais pronunciadas são justamente aquelas onde se esperam encontrar os valores desses parâmetros citados na literatura. Portanto, parece claro que a estimacão destes parâmetros cinéticos é muito relevante para o sistema.

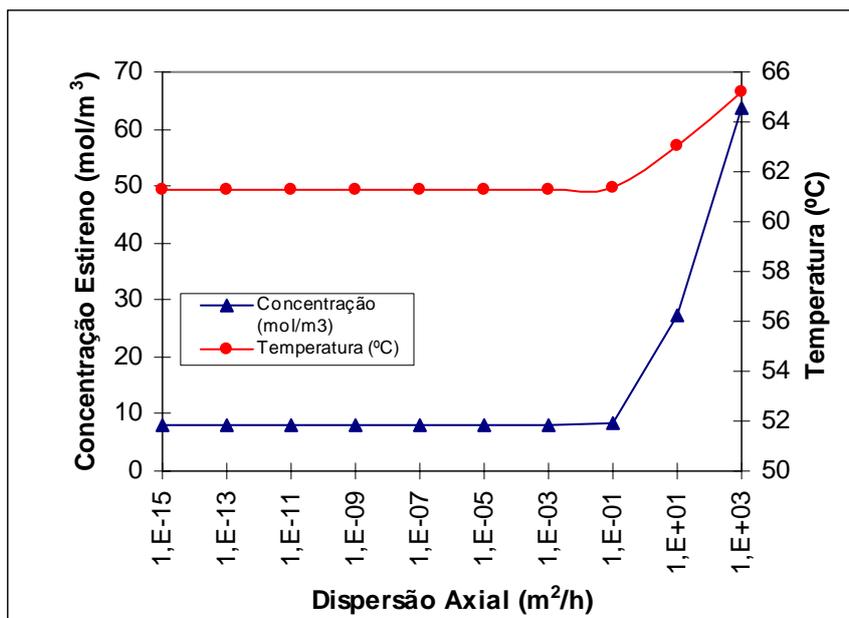


Figura 23: Teste de sensibilidade da dispersão, valores especificados na saída do reator.

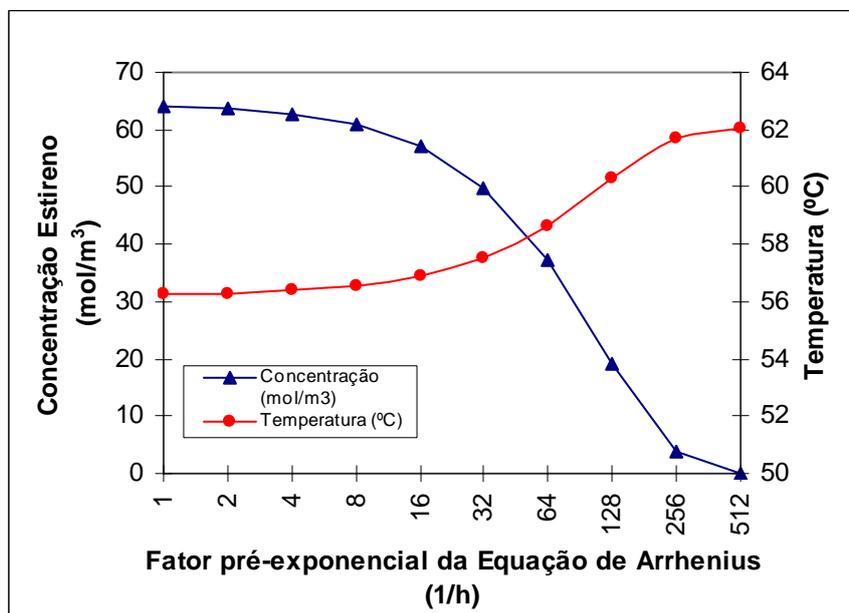


Figura 24: Teste de sensibilidade do fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius, valores especificados na saída do reator.

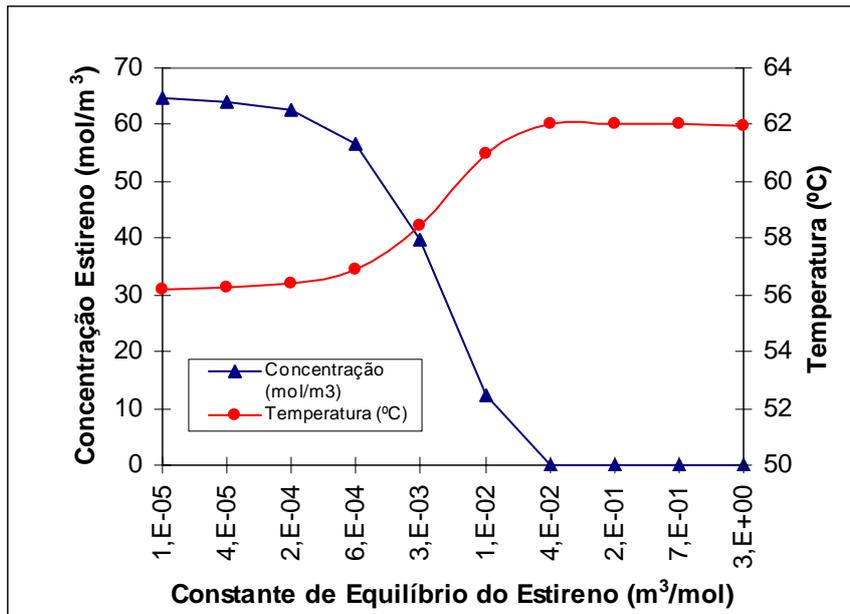


Figura 25: Teste de sensibilidade da constante de equilíbrio do estireno, valores especificados na saída do reator.

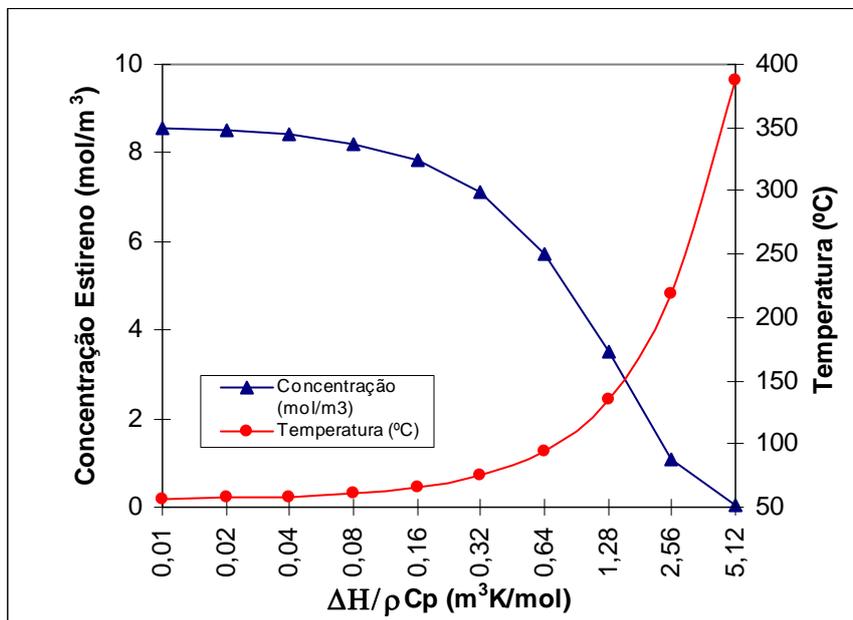


Figura 26: Teste de sensibilidade de $\Delta H/\rho C_p$, valores especificados na saída do reator.

3.9. Comentários Finais

Baseado nos resultados apresentados, conclui-se que um modelo consistente foi desenvolvido para representar um reator industrial de hidrogenação de gasolina de pirólise. Conclui-se ainda que o modelo é sensível principalmente em relação aos parâmetros cinéticos ($\Delta H/\rho C_p$, E_a , K_{est} e k_{ref}), mostrando-se praticamente insensível aos parâmetros de mistura (Pe_m e Pe_t). Isso indica que o problema é dominado pelos efeitos convectivos. Esse comportamento já era esperado, uma vez que, para valores de projeto, o tempo de residência no interior do reator é de apenas 5,2 minutos. Portanto, os parâmetros hidrodinâmicos (Pe_m e Pe_t) possuem valores muito altos devido ao baixo valor da difusividade mássica e térmica. Isso garante ao modelo proposto a perda da importância do termo de derivada segunda representativo dos fenômenos de difusão. Apesar disso, esses termos foram mantidos, admitindo-se que Pe_m e Pe_t eram iguais aos valores que resultavam da resolução das Equações (27) e (28). Esse procedimento permite melhorar a estabilidade numérica do código, como documentado na literatura (PINTO e LAGE, 2001).

Capítulo 4

RECONCILIAÇÃO DE DADOS E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

4.1. Introdução

Os procedimentos de estimação de parâmetros são ferramentas que tornam possível a interpretação qualitativa e quantitativa dos dados experimentais, constituindo a ponte que conecta as observações experimentais à interpretação teórica e quantitativa do problema. Estimar parâmetros consiste fundamentalmente em inferir valores que não podem ser medidos diretamente nem avaliados *a priori*, a partir de uma comparação estabelecida entre dados experimentais e um modelo disponível para o processo, cujo desempenho é afetado pelos parâmetros de interesse. Muitos estudos recentes estão sendo gerados nesta área. Uma abordagem atual dos estudos e diversos processos realizados pode ser encontrada em PRATA *et al.* (2009). Estimar parâmetros consiste, portanto, em obter dados experimentais e comparar esses dados com estruturas que pretendem explicá-los (SCHWAAB e PINTO, 2007). Quando os parâmetros estimados são também as variáveis medidas do processo, o procedimento de estimação de parâmetros ganha o nome de reconciliação de dados. A reconciliação de dados é usada para gerar estimativas consistentes e confiáveis para variáveis e parâmetros do processo, possibilitando a melhoria do plano de medição, a redução das análises de laboratório, a

redução de frequência de calibração de sensores, tornando o monitoramento mais preciso para tomada de decisão (PRATA, 2005).

Desenvolvem-se neste capítulo as bases para a aplicação do procedimento de reconciliação de dados e estimação de parâmetros em um sistema de hidrogenação de gasolina de pirólise. Este processo constitui o sistema de estudo para a aplicação do procedimento de reconciliação dinâmica e não linear de dados, com estimação simultânea dos estados e parâmetros de interesse. O procedimento de reconciliação é usado para monitorar a conversão do composto de interesse e o perfil de temperatura do reator.

4.2. Procedimento de Reconciliação de Dados com Estimação de Parâmetros

O procedimento é realizado com o auxílio do pacote computacional ESTIMA (NORONHA, *et al.*, 1993), que utiliza o método de Gauss-Newton (ANDERSON *et al.*, 1978) para minimizar uma função objetivo quadrática através do ajuste dos parâmetros do modelo. A função objetivo é definida na forma de uma função de máxima verossimilhança:

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^{NE} (Y_i^c - Y_i^M)^T \cdot V_{Y_i}^{-1} \cdot (Y_i^c - Y_i^M) + \sum_{i=1}^{NE} (X_i^c - X_i^M)^T \cdot V_{X_i}^{-1} \cdot (X_i^c - X_i^M) \quad (46)$$

sujeita às restrições do modelo

$$Y = f(X, \theta) \quad (47)$$

onde o sub-índice i denota o experimento e NE denota o número total de experimentos; o super-índice M indica que a variável é medida experimentalmente; as matrizes V_X e V_Y correspondem às matrizes de covariância dos desvios experimentais das variáveis dependentes e independentes, definidas para cada experimento i . Este método é bem adequado para funções quadráticas e utiliza a aproximação de Gauss para obtenção da matriz *Hessiana*, a matriz de derivadas segundas que caracteriza a concavidade do sistema. Para o cálculo de derivadas, o método numérico proposto utiliza a técnica das diferenças finitas centrais (PINTO e LAGE, 2001). A resolução do problema é feita de forma seqüencial, isto é, o cálculo das saídas a partir das entradas e do modelo e ocorre em uma etapa diferente à solução da função objetivo, conforme está representado no fluxo de dados da minimização na Figura 27. O controle de convergência é realizado como proposto por LAW e BAILEY (1963), comparando-se, a cada iteração, a variação real da função objetivo com a variação calculada por uma aproximação linear quadrática.

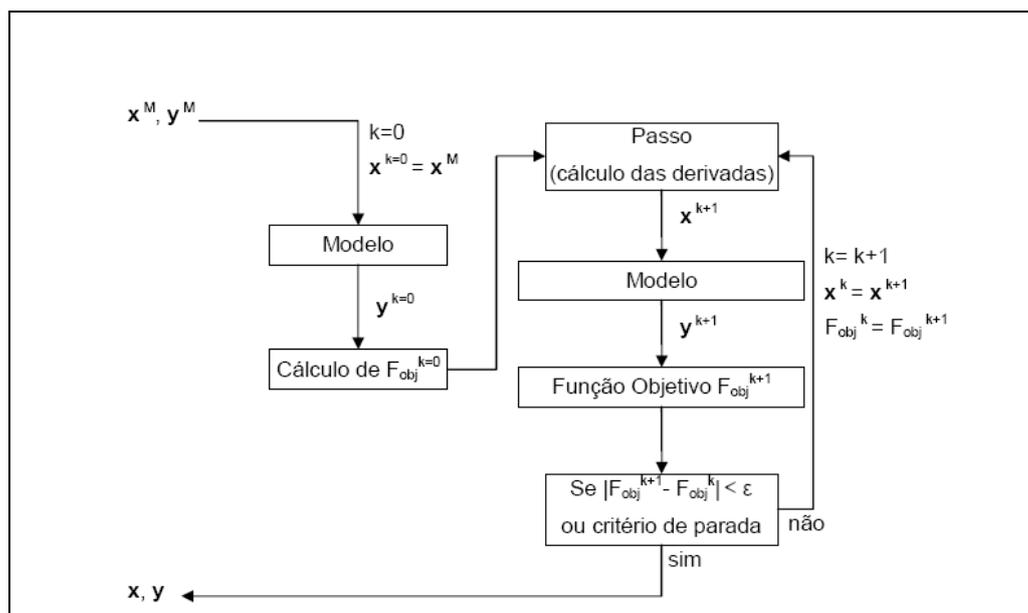


Figura 27: Fluxo de dados para o algoritmo sequencial de minimização (FELDMAN, 2007).

O estágio interno do algoritmo consiste na resolução das equações do modelo, dados os valores das variáveis independentes e dos parâmetros. O estágio externo do algoritmo consiste no procedimento de otimização das variáveis independentes e dos parâmetros, realizado pelo ESTIMA. Este procedimento a dois estágios é realizado até que seja atingido o critério de convergência. Após a minimização da função objetivo, realiza-se a análise estatística dos resultados, calculando-se as regiões de confiança dos parâmetros estimados e das previsões do modelo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

4.3. Caracterização dos Dados

Durante o período de setembro a dezembro de 2008, um conjunto constituído de 109 dados reais de operação foi coletado, com intervalo de amostragem de um dia, em média. Este conjunto de dados foi obtido automaticamente através do sistema digital de informação de dados (PIMS) e do sistema de documentação das análises de laboratório, devidamente sincronizados com os demais. Foram obtidas as vazões volumétricas de carga fresca e reciclo (F_F , F_R), as temperaturas de entrada e saída do reator (T_E , T_S) e as concentrações de estireno na entrada e saída do reator (C_{EST_E} , C_{EST_S}).

O conjunto de dados foi dividido em 4 grupos de experimentos mensais. A estratificação do conjunto de dados foi feita com o intuito de pesquisar como os parâmetros cinéticos e de distribuição se comportavam durante a operação do reator, uma vez que o leito catalítico sofre contínua desativação e perda de desempenho ao longo da campanha operacional. A perda da atividade catalítica é compensada pelo aumento de temperatura na corrente de entrada do reator, como mostrado na Tabela 7.

A campanha operacional típica de um reator de hidrogenação de PYGAS costuma ser, em média, de 9 a 10 meses e a campanha do reator estudado nesta dissertação foi iniciada em abril de 2008.

Tabela 7: Dados utilizados para a estimação de parâmetros.

Grupo	Data	Temperatura Mínima Entrada (°C)	Temperatura Máxima Entrada (°C)
Grupo 1	01/09/08 – 30/09/08	101,4	111,8
Grupo 2	01/10/08 – 31/10/08	105,8	116,3
Grupo 3	01/11/08 – 30/11/08	106,9	118,1
Grupo 4	01/12/08 – 31/12/08	112,3	118,7

Para o cálculo das matrizes de covariância dos desvios das variáveis dependentes e independentes, foram retirados dados referentes a um dia de operação no estado estacionário. É possível obter as variâncias de medição admitindo que esses valores são iguais à variância apresentada durante este período. Para a variância das medidas das análises de laboratório, foi considerado o procedimento operacional da unidade, que impõe que a repetitividade (resultados em duplicata obtidos pelo mesmo analista, utilizando a mesma amostra, o mesmo equipamento e o mesmo laboratório) não deve ser inferior a 5%. Esses valores estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Variâncias adotadas para a simulação.

Variável	Variância
Temperatura na entrada do reator (°C)	0,006
Concentração de estireno na entrada (mol/m ³)	0,001
Vazão de carga fresca (kg/h)	93,3
Vazão de reciclo (kg/h)	1,598
Temperatura na saída do reator (°C)	0,004
Concentração de estireno na saída (mol/m ³)	0,001

4.4. Perfis das Variáveis

Os dados disponíveis estão apresentados graficamente nas Figuras 28-30. Devido à necessidade de realizar análises laboratoriais, a visualização de tendências dinâmicas rápidas de todas as variáveis é dificultada, uma vez que é gerado apenas um dado por dia. Por isso, apesar da estrutura do modelo ser dinâmica, são consideradas aqui apenas simulações estacionárias, obtidas a partir de um tempo de simulação suficientemente grande. Na Figura 28 é possível observar uma forte correlação entre a concentração de estireno na saída e na entrada do reator. Outro aspecto que vale a pena ser ressaltado é o aumento gradual nas temperaturas de entrada e saída, observado na Figura 29. Apesar disso, as flutuações observadas são consideráveis. Como já dito, este aumento se deve à desativação constante do leito catalítico. Consta-se ainda que, quando a unidade de hidrogenação de PYGAS opera a concentrações baixas de estireno, a vazão de reciclo opera também com uma menor vazão, pois a necessidade de lavagem do catalisador e de diluição da carga fresca fica reduzida. Observa-se, no entanto, que a

carga fresca do reator não é uma variável controlada e flutua em função do processo produtivo, assim como a concentração de entrada de estireno. Isto é observado na Figura 30.

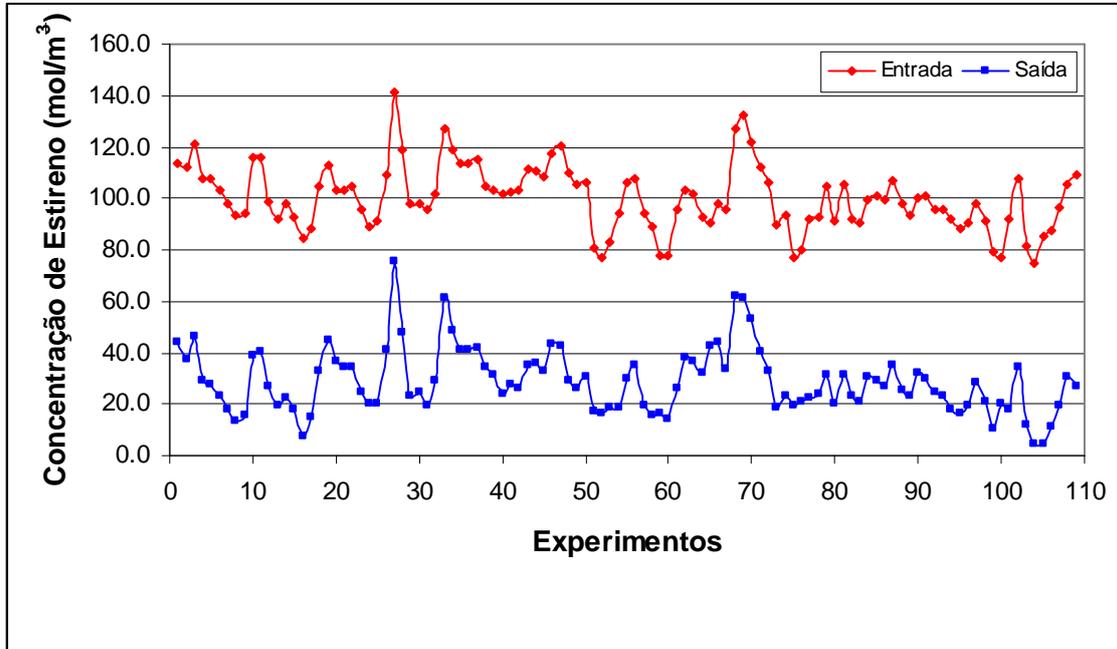


Figura 28: Concentrações de estireno na entrada e saída do reator.

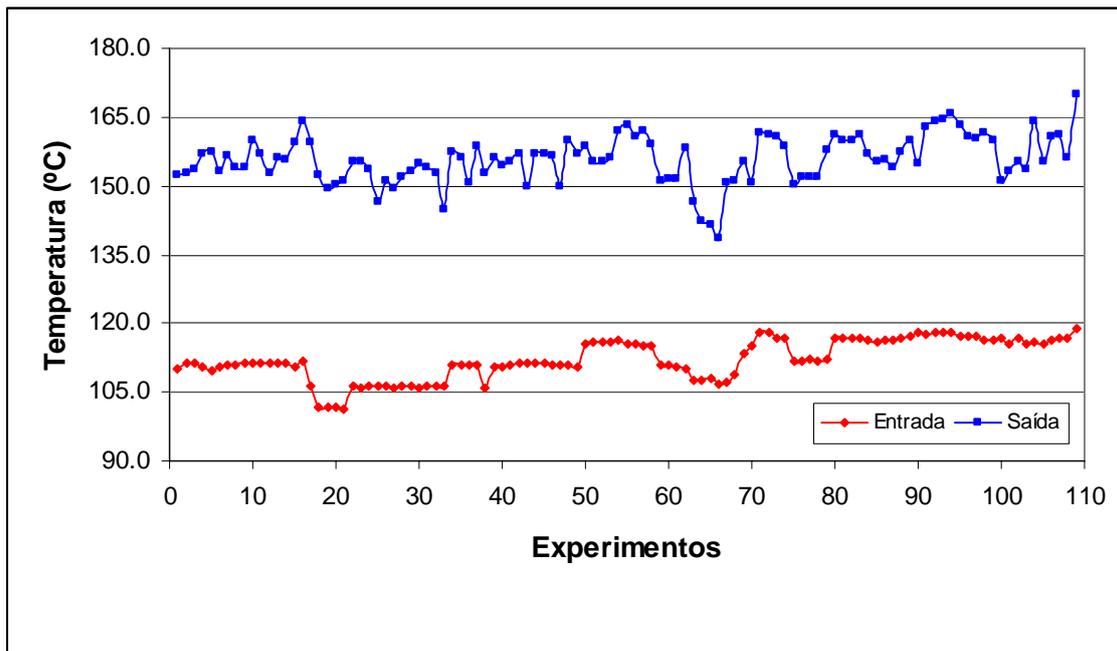


Figura 29: Temperatura na entrada e saída do reator.

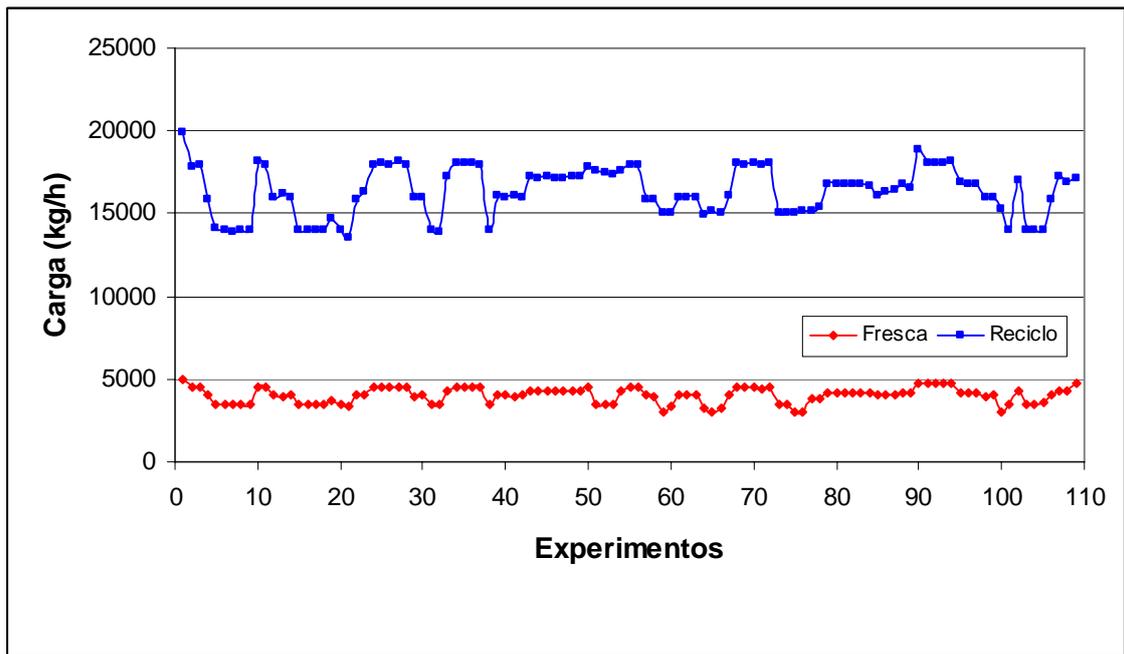


Figura 30: Vazão de carga fresca e reciclo no reator.

Capítulo 5

RESULTADOS

5.1. Caracterização da Gasolina de Pirólise

Para detalhamento das composições que foram utilizadas no procedimento de estimação de parâmetros, foram feitas análises cromatográficas na gasolina de pirólise bruta e hidrogenada, resultante do craqueamento do gás natural. Estas análises foram realizadas no laboratório da unidade industrial, através de cromatografia com fase gasosa rápida com detector de ionização por chama de hidrogênio. Foi utilizado um cromatógrafo a gás Agilent tipo HP6890 N, utilizando coluna capilar com fase metil-silicone e detector FID.

Observa-se na Tabela 9 a concentração mensal média de entrada e saída do reator de hidrogenação durante toda uma campanha. A concentração de dienos e estirenos responsáveis pela instabilização da carga somam 20%*m* da carga fresca. NIJHUIS (2003) prevê, para a gasolina de pirólise produzida através da nafta, uma composição de compostos formadores de goma, como diolefinas e estireno, tipicamente superior a 15%*m*. MEDEIROS (2007) cita também a concentração desses compostos como sendo aproximadamente 24%*m*.

Compostos aromáticos provenientes da gasolina de pirólise do craqueamento de gás natural estão em torno de 50%*m*, enquanto que CASTAÑO (2007) chega a comentar que a composição de aromáticos provenientes do craqueamento de nafta pode chegar a 70%*m*, enquanto MEDEIROS (2007) cita um valor de 61%*m*. Portanto, vê-se que o conteúdo de aromáticos da gasolina de pirólise proveniente da pirólise do gás natural é suficientemente menor que na nafta.

Mais detalhadamente, CHENG (1986) comenta sobre outros compostos da gasolina de pirólise do craqueamento de nafta como ciclopentadieno e diciticlopentadieno, mas não cita a concentração destes compostos em seus estudos. Esses compostos são encontrados em grande quantidade na gasolina de pirólise do gás natural.

Conclui-se, assim, que a gasolina de pirólise gerada através do craqueamento do gás natural não pode ser considerada como uma gasolina com menor potencial de formação de goma. Adicionalmente, a gasolina estudada contém menor concentração de compostos aromáticos, o que não torna essa gasolina muito atrativa para a extração de BTX. Outros hidrocarbonetos não mencionados ou pouco representativos na gasolina gerada através de nafta aparecem com grande concentração na gasolina gerada a partir de gás natural, como o endo-diciticlopentadieno, que está na carga com 10%*m* na entrada do reator.

A concentração mássica de projeto para o principal composto da hidrogenação, o estireno, é de 0,85% na entrada do reator, com conversão para 0,13% na saída. Na carga fresca, a concentração mássica de projeto é de 4,45%. É possível observar na Tabela 9

que, atualmente, a unidade industrial vem operando com concentrações na carga fresca na faixa de concentração para qual foi projetada.

Foi realizada uma análise estatística das composições de entrada e saída do reator mostradas na Tabela 9, é possível avaliar algumas correlações interessantes utilizando o *software Statistica 7.0®*. São apresentadas nas Tabelas 10-12 as correlações entre as entradas (considerando a carga fresca), entre as entradas e saídas e entre as saídas do reator de hidrogenação de PYGAS. As correlações que foram consideradas importantes são àquelas que possuem valor superior a 0,7 e estão hachuradas.

Considerando a composição da carga da unidade representada pelas correlações apresentadas na Tabela 10, observamos que existe uma forte correlação entre a produção de olefinas e a concentração de estireno na carga do reator da ordem de -0,85. Ou seja, a má performance de conversão nos fornos está altamente vinculada à produção de compostos instáveis.

Na avaliação da conversão do reator, representada pelas correlações apresentadas na Tabela 11, compostos diolefinas e estireno foram avaliados e não apresentaram correlação forte com nenhum componente, isto pode ser explicado pelo próprio objetivo da unidade, cujo controle faz com que, independentemente da concentração na entrada desses compostos, a estratégia operacional do reator tentará alcançar a hidrogenação total desses compostos instáveis.

Ainda avaliando a conversão do reator, na Tabela 12, observamos que na saída do reator, quanto maior a conversão de dienos menor a conversão de estireno a etilbenzeno representada pela correlação de -0,89, mostrando a competitividade desses compostos pela boa performance da hidrogenação.

Tabela 9: Composição típica da gasolina de pirólise bruta e hidrogenada.

Compostos (%m)	Abril 2008		Maio 2008		Junho 2008		Julho 2008		Agosto 2008		Setembro 2008		Outubro 2008		Novembro 2008		Dezembro 2008		Janeiro 2009	
	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída	Entrada	Saída
Olefinas	7,3	11,7	9,1	11,9	7,0	10,7	7,0	11,0	7,6	11,1	7,5	11,4	7,0	10,9	7,9	11,5	7,7	11,5	7,6	11,7
Naftênicos	6,2	5,1	5,8	5,1	6,6	5,7	6,7	5,7	6,6	6,0	7,3	6,3	6,9	5,9	6,6	5,8	6,7	5,7	6,7	5,6
Acetilenos	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0
Isoparafinas	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Aromáticos	2,8	3,7	3,9	4,3	2,8	4,9	2,3	4,6	2,9	4,6	2,4	4,8	2,3	4,8	2,2	4,7	2,2	4,8	2,3	5,6
Alcanos	0,5	2,1	0,5	1,9	0,3	1,7	0,3	1,9	0,6	1,6	0,3	1,8	0,2	1,8	0,4	1,8	0,4	1,8	0,3	2,1
Alcenos	1,6	2,7	1,9	2,7	1,6	2,5	1,6	2,6	1,7	2,7	1,7	2,5	1,6	2,4	1,8	2,7	1,7	2,7	1,7	2,5
Alcinos	0,3	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,4	0,0
Dienos	6,6	0,5	6,3	0,5	7,2	0,4	6,9	0,4	6,4	0,4	6,7	0,3	6,6	0,3	6,7	0,4	6,7	0,3	7,2	0,5
Benzeno	41,1	43,6	40,6	42,3	38,6	39,0	38,6	39,6	38,4	38,9	36,6	37,9	37,4	38,8	37,4	38,8	37,3	39,1	37,5	39,1
Tolueno	7,8	7,9	6,8	7,7	7,8	7,6	7,6	7,6	7,6	7,4	7,4	7,4	7,5	7,5	7,1	7,1	7,2	7,1	7,2	7,1
Xilenos	0,9	0,8	0,9	0,8	1,0	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	1,0	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9	0,8
Estireno	3,7	0,6	3,4	0,5	3,9	0,6	4,0	0,5	3,7	0,6	3,8	0,3	3,8	0,3	3,6	0,3	3,6	0,2	3,5	0,3
Etil-Benzeno	0,7	3,6	0,9	3,6	0,6	3,7	0,5	3,8	0,8	3,7	0,6	3,9	0,6	3,9	0,5	3,7	0,5	3,8	0,6	3,7
Isopreno	2,1	0,1	2,0	0,1	2,1	0,1	2,0	0,1	1,7	0,0	2,0	0,0	2,0	0,0	1,9	0,0	2,1	0,0	2,1	0,1
Estirênicos	0,8	0,2	0,7	0,2	0,8	0,2	0,8	0,2	0,8	0,2	0,8	0,1	0,8	0,1	0,7	0,1	0,8	0,1	0,7	0,1
Endo-DCPD	9,2	0,2	7,7	0,3	10,2	0,3	10,6	0,2	10,1	0,3	11,5	0,3	11,4	0,2	11,7	0,3	11,6	0,2	11,9	0,2
Tetra-hidro-DCPD	0,5	10,0	1,0	10,4	0,0	11,5	0,0	11,4	0,4	11,8	0,1	11,9	0,1	11,6	0,1	12,0	0,0	11,5	0,0	11,3
Indano	0,2	0,9	0,2	0,9	0,1	1,0	0,1	1,1	0,2	1,0	0,1	1,3	0,1	1,3	0,1	1,1	0,1	1,3	0,1	1,2
Indeno	1,7	0,9	1,5	0,8	1,7	0,9	1,7	0,8	1,7	0,8	1,8	0,6	1,7	0,6	1,6	0,6	1,6	0,4	1,5	0,3

Tabela 10: Correlações entre as entradas do reator.

	Olefina	Naftenico	Acetileno	Isoparafín	Aromati	Alcanos	Alcenos	Alcinos	Dienos	Benz	Toluen	Xilen	Estireno	Etilbenz	Isopren	Estirenico	EDCPD	THDCPD	Indano	Indeno	
Olefina	1,00																				
Naftenico	-0,59	1,00																			
Acetileno	-0,06	0,09	1,00																		
Isoparafina	0,38	-0,18	-0,57	1,00																	
Aromatico	0,68	-0,74	-0,19	0,36	1,00																
Alcanos	0,54	-0,62	-0,33	0,48	0,59	1,00															
Alcenos	0,96	-0,49	0,12	0,32	0,58	0,53	1,00														
Alcinos	-0,33	-0,17	0,57	-0,19	-0,11	0,02	-0,22	1,00													
Dienos	-0,58	0,39	0,61	-0,42	-0,59	-0,67	-0,51	0,51	1,00												
Benzeno	0,34	-0,88	-0,22	0,24	0,74	0,63	0,24	0,14	-0,42	1,00											
Tolueno	-0,85	0,26	-0,11	-0,16	-0,26	-0,12	-0,84	0,33	0,31	0,12	1,00										
Xileno	-0,50	0,25	-0,28	0,10	0,17	-0,21	-0,60	-0,03	0,09	0,11	0,71	1,00									
Estireno	-0,85	0,49	-0,30	-0,04	-0,41	-0,52	-0,92	0,06	0,40	-0,23	0,79	0,75	1,00								
Etilbenzeno	0,72	-0,69	-0,23	0,41	0,96	0,70	0,65	-0,13	-0,73	0,67	-0,30	0,08	-0,49	1,00							
Isopreno	-0,09	-0,14	0,44	-0,36	-0,11	-0,35	-0,13	0,21	0,55	0,17	0,00	-0,09	-0,05	-0,31	1,00						
Estirenico	-0,76	0,71	-0,29	0,03	-0,39	-0,52	-0,80	-0,12	0,28	-0,41	0,69	0,80	0,92	-0,42	-0,22	1,00					
EDCPD	-0,52	0,82	0,34	-0,41	-0,94	-0,61	-0,39	0,05	0,57	-0,91	0,06	-0,24	0,25	-0,87	0,01	0,33	1,00				
THDCPD	0,79	-0,78	-0,26	0,37	0,93	0,68	0,70	-0,25	-0,76	0,77	-0,39	-0,06	-0,58	0,95	-0,12	-0,56	-0,90	1,00			
Indano	0,70	-0,75	-0,34	0,38	0,90	0,70	0,61	-0,29	-0,80	0,80	-0,28	0,00	-0,51	0,91	-0,13	-0,49	-0,90	0,99	1,00		
Indeno	-0,60	0,50	-0,52	0,19	-0,14	-0,30	-0,67	-0,30	-0,01	-0,14	0,68	0,86	0,85	-0,17	-0,28	0,93	0,04	-0,26	-0,16	1,00	

Tabela 11: Correlações entre as entradas e saídas do reator.

	Olefina	Naftenico	Acetileno	Isoparafina	Aromati	Alcanos	Alcenos	Alcinos	Dienos	Benz	Toluen	Xilen	Estireno	Etilbenz	Isopren	Estirenico	EDCPD	THDCPD	Indano	Indeno
Olefina	0,70	-0,41	0,23	0,14	0,26	0,48	0,78	-0,13	-0,33	0,30	-0,63	-0,70	-0,88	0,32	0,27	-0,82	-0,22	0,50	0,49	-0,71
Naftenico	-0,47	0,92	-0,08	0,00	-0,54	-0,48	-0,39	-0,24	0,21	-0,84	0,22	0,35	0,50	-0,45	-0,47	0,75	0,67	-0,63	-0,62	0,59
Acetileno	-0,41	0,36	-0,11	-0,06	0,00	-0,28	-0,52	-0,11	0,38	-0,16	0,52	0,77	0,60	-0,14	0,14	0,65	0,03	-0,27	-0,26	0,59
Isoparafina	0,41	0,09	0,18	0,32	0,02	-0,26	0,46	-0,31	0,02	-0,15	-0,58	-0,29	-0,32	-0,01	0,28	-0,20	0,06	0,12	0,09	-0,16
Aromatico	-0,17	0,51	0,74	-0,45	-0,45	-0,61	-0,03	0,33	0,64	-0,75	-0,22	-0,19	-0,03	-0,45	0,10	0,07	0,67	-0,57	-0,69	-0,26
Alcanos	0,07	-0,29	0,57	-0,38	-0,01	-0,13	0,13	0,27	0,28	0,33	-0,11	-0,33	-0,35	-0,12	0,82	-0,47	-0,08	0,11	0,12	-0,46
Alcenos	0,56	-0,60	-0,31	0,58	0,35	0,87	0,56	0,10	-0,53	0,48	-0,33	-0,51	-0,56	0,47	-0,25	-0,63	-0,42	0,50	0,50	-0,49
Alcinos	0,03	-0,56	-0,12	0,16	0,06	0,37	-0,05	0,49	0,17	0,41	0,07	-0,26	-0,03	-0,01	0,21	-0,36	-0,23	0,02	0,00	-0,38
Dienos	0,33	-0,82	0,32	0,10	0,53	0,49	0,34	0,57	0,08	0,75	-0,03	-0,17	-0,39	0,44	0,36	-0,61	-0,61	0,48	0,43	-0,54
Benzeno	0,37	-0,83	-0,18	0,16	0,60	0,60	0,28	0,05	-0,43	0,95	0,01	-0,08	-0,35	0,55	0,32	-0,53	-0,79	0,73	0,78	-0,25
Tolueno	-0,06	-0,51	-0,36	0,18	0,61	0,30	-0,20	0,01	-0,29	0,82	0,49	0,63	0,27	0,50	0,13	0,15	-0,80	0,54	0,61	0,40
Xileno	-0,38	0,12	-0,30	0,10	0,32	-0,16	-0,49	-0,09	-0,02	0,22	0,63	0,98	0,66	0,22	-0,09	0,71	-0,37	0,09	0,15	0,81
Estireno	0,03	-0,58	-0,31	0,37	0,65	0,52	-0,06	0,20	-0,24	0,79	0,47	0,53	0,20	0,59	-0,15	0,07	-0,78	0,51	0,55	0,28
Etil-benzeno	-0,52	0,75	-0,29	-0,13	-0,47	-0,67	-0,57	-0,34	0,09	-0,63	0,22	0,43	0,64	-0,46	-0,18	0,77	0,48	-0,51	-0,47	0,67
Isopreno	0,25	-0,76	0,38	0,00	0,42	0,43	0,26	0,59	0,18	0,71	0,02	-0,20	-0,36	0,31	0,48	-0,60	-0,51	0,37	0,34	-0,55
Estirenico	-0,06	-0,43	-0,47	0,42	0,58	0,43	-0,17	0,06	-0,28	0,66	0,52	0,65	0,36	0,53	-0,29	0,26	-0,71	0,42	0,47	0,48
EDCPD	0,52	-0,15	-0,38	0,42	0,64	0,13	0,39	-0,65	-0,41	0,15	-0,28	0,34	-0,07	0,59	-0,28	0,09	-0,49	0,54	0,50	0,28
THDCPD	-0,32	0,75	0,01	-0,01	-0,58	-0,46	-0,25	-0,12	0,33	-0,89	-0,01	0,04	0,36	-0,50	-0,47	0,51	0,74	-0,68	-0,72	0,28
Indano	-0,30	0,84	0,25	-0,34	-0,73	-0,69	-0,21	-0,18	0,34	-0,94	-0,20	-0,18	0,14	-0,66	-0,02	0,33	0,87	-0,68	-0,71	0,08
Indeno	0,00	-0,43	-0,55	0,44	0,62	0,45	-0,13	-0,08	-0,39	0,69	0,48	0,66	0,33	0,57	-0,27	0,26	-0,76	0,50	0,57	0,52

Tabela 12: Correlações entre as saídas do reator.

	Olefina	Naftenico	Acetileno	Isoparafina	Aromatico	Alcanos	Alcenos	Alcinos	Dienos	Benzeno	Tolueno	Xileno	Estireno	Etil-benzeno	Isopreno	Estirenico	EDCPD	THDCPD	Indano	Indeno	
Olefina	1,00																				
Naftenico	-0,55	1,00																			
Acetileno	-0,58	0,40	1,00																		
Isoparafina	0,50	-0,01	-0,31	1,00																	
Aromatico	-0,18	0,46	0,08	0,16	1,00																
Alcanos	0,57	-0,61	-0,32	0,39	0,01	1,00															
Alcenos	0,56	-0,52	-0,53	-0,05	-0,49	-0,06	1,00														
Alcinos	0,01	-0,56	-0,10	-0,40	-0,24	0,03	0,58	1,00													
Dienos	0,38	-0,82	-0,17	-0,08	-0,21	0,46	0,47	0,62	1,00												
Benzeno	0,50	-0,89	-0,30	-0,03	-0,76	0,52	0,51	0,36	0,68	1,00											
Tolueno	-0,15	-0,46	0,28	-0,24	-0,72	0,14	0,03	0,12	0,41	0,71	1,00										
Xileno	-0,63	0,24	0,71	-0,25	-0,26	-0,28	-0,49	-0,29	-0,11	0,02	0,71	1,00									
Estireno	-0,19	-0,39	0,27	-0,37	-0,61	-0,13	0,27	0,33	0,59	0,57	0,84	0,59	1,00								
Etil-benzeno	-0,63	0,73	0,30	0,02	0,22	-0,39	-0,64	-0,51	-0,89	-0,61	-0,17	0,37	-0,43	1,00							
Isopreno	0,39	-0,83	-0,14	-0,09	-0,18	0,55	0,42	0,64	0,99	0,67	0,37	-0,16	0,52	-0,88	1,00						
Estirenico	-0,36	-0,20	0,37	-0,41	-0,62	-0,33	0,17	0,25	0,38	0,42	0,82	0,69	0,97	-0,23	0,30	1,00					
EDCPD	-0,03	0,10	0,35	0,26	-0,22	-0,39	-0,08	-0,35	-0,08	0,02	0,28	0,44	0,33	0,01	-0,18	0,42	1,00				
THDCPD	-0,51	0,88	0,23	-0,02	0,62	-0,65	-0,35	-0,26	-0,66	-0,96	-0,70	-0,07	-0,47	0,54	-0,67	-0,30	0,04	1,00			
Indano	-0,17	0,71	0,00	0,27	0,70	-0,11	-0,52	-0,51	-0,79	-0,81	-0,77	-0,26	-0,91	0,70	-0,73	-0,80	-0,24	0,70	1,00		
Indeno	-0,29	-0,22	0,35	-0,33	-0,71	-0,29	0,17	0,15	0,32	0,49	0,87	0,72	0,94	-0,18	0,23	0,98	0,49	-0,38	-0,79	1,00	

5.2. Caracterização do Catalisador

O catalisador utilizado no processo estudado é um catalisador comercial do tipo Pd/Al₂O₃ mostrado na Figura 31 e com as características apresentadas na Tabela 13.



Figura 31: Catalisador comercial tipo Pd/Al₂O₃.

Tabela 13: Características do catalisador industrial.

Característica	Valor / Tipo
Formato	Esferas
Diâmetro	2-4 mm
Material	0,50 %m de paládio suportado em alumina
Densidade <i>bulk</i>	0,7 kg/l

5.3. Reconciliação e Estimação com Dados Reais

Uma vez definidos para variáveis independentes e parâmetros, suas respectivas estimativas iniciais e os valores dos parâmetros não estimados, como mostrado na Tabela 5, inicia-se o procedimento de estimação de parâmetros.

Tabela 14: Variáveis para o procedimento industrial

Parâmetros Estimados	$D_m, k_t, E_a, K_{est}, k_{ref}, \Delta H/\rho C_p$
Variáveis de Entrada	T_E, C_{EST_E}, F_F, F_R
Variáveis de Saída	T_S, C_{EST_S}

A simulação do modelo foi realizada com valores reportados na literatura referente à hidrogenação de gasolina de pirólise. No entanto, como já observado, esses parâmetros foram obtidos de experimentos realizados em bancada e não necessariamente são capazes de refletir a operação industrial. Apesar disto, as simulações (Figura 11-20) mostraram que o modelo é capaz de representar os dados de processo de forma apropriada.

A estimação simultânea de todos os parâmetros não foi possível, porque ocorreram problemas de convergência. Partiu-se então para a estimação de cada parâmetro, um de cada vez, para verificação de consistência de análise. Observou-se, então, que a condutividade térmica (k_t) e o coeficiente de dispersão (D_m) eram os responsáveis pelo problema de convergência previamente identificados nos testes de sensibilidade. Como esses dois parâmetros não influenciam as variáveis de saída (Figuras 22 e 23), foram excluídos do problema de estimação e passaram a ser

considerados parâmetros fixos do modelo. Assim sendo, quatro parâmetros foram estimados: E_a , K_{est} , k_{ref} , $\Delta H/\rho C_p$.

A Tabela 15 mostra os resultados da estimação dos parâmetros do Grupo 1. O número de iterações necessárias para atingir uma convergência de 10^{-4} , relativo à função objetivo, foi igual a 11. A Tabela 16 apresenta a matriz de correlação dos parâmetros para o Grupo 1.

Tabela 15: Resultados de parâmetros para o Grupo 1.

Parâmetro	Estimativa	Valor	Limite	Limite	Desvio
	Inicial	Estimado	Inferior	Superior	Padrão
k_{ref}	61,9	22,3694	21,8082	22,9306	0,2806
E_a	41,0	52,9359	52,2174	53,6544	0,3581
K_{est}	0,013	0,0254	0,0246	0,0261	0,0004
$\Delta H/\rho C_p$	0,0903	0,6264	0,6258	0,6269	0,0003

Tabela 16: Matriz de correlação para o Grupo 1.

	k_{ref}	E_a	K_{est}	$\Delta H/\rho C_p$
k_{ref}	1,0000	-0,7898	0,9444	0,0153
E_a	-0,7898	1,0000	-0,5490	0,0021
K_{est}	0,9444	-0,5490	1,0000	-0,0060
$\Delta H/\rho C_p$	0,0153	0,0021	-0,0060	1,0000

A Tabela 17 mostra os resultados da estimação dos parâmetros do Grupo 2. O número de iterações necessárias para atingir uma convergência de 10^{-4} , relativo à função objetivo, foi igual a 9. A Tabela 18 apresenta a matriz de correlação dos parâmetros para o Grupo 2.

Tabela 17: Resultados de parâmetros para o Grupo 2.

Parâmetro	Estimativa	Valor	Limite	Limite	Desvio
	Inicial	Estimado	Inferior	Superior	Padrão
k_{ref}	61,9	33,0286	32,4153	33,6420	0,3067
E_a	41,0	25,0364	24,6524	25,4204	0,1917
K_{est}	0,013	0,0247	0,0241	0,0252	0,0003
$\Delta H/\rho C_p$	0,0903	0,6078	0,6073	0,6084	0,0003

Tabela 18: Matriz de correlação para o Grupo 2.

	k_{ref}	E_a	K_{est}	$\Delta H/\rho C_p$
k_{ref}	1,0000	-0,7884	0,9560	-0,0003
E_a	-0,7884	1,0000	-0,5775	-0,0021
K_{est}	0,9560	-0,5775	1,0000	-0,0134
$\Delta H/\rho C_p$	-0,0003	-0,0021	-0,0134	1,0000

A Tabela 19 mostra os resultados da estimação dos parâmetros do Grupo 3. O número de iterações necessárias para atingir uma convergência de 10^{-4} , relativo à função

objetivo, foi igual a 8. A Tabela 20 apresenta a matriz de correlação dos parâmetros para o Grupo 3.

Tabela 19: Resultados de parâmetros para o Grupo 3.

Parâmetro	Estimativa	Valor	Limite	Limite	Desvio
	Inicial	Estimado	Inferior	Superior	Padrão
k_{ref}	61,9	21,8109	21,4508	22,1710	0,1800
E_a	41,0	44,8001	44,3418	45,2583	0,2259
K_{est}	0,013	0,0215	0,0210	0,0220	0,0002
$\Delta H/\rho C_p$	0,0903	0,6183	0,6176	0,6190	0,0004

Tabela 20: Matriz de correlação para o Grupo 3.

	k_{ref}	E_a	K_{est}	$\Delta H/\rho C_p$
k_{ref}	1,0000	-0,5678	0,8959	-0,0086
E_a	-0,5678	1,0000	-0,1526	0,0278
K_{est}	0,8959	-0,1526	1,0000	-0,0295
$\Delta H/\rho C_p$	-0,0086	0,0278	-0,0295	1,0000

A Tabela 21 mostra os resultados da estimação dos parâmetros do Grupo 4. O número de iterações necessárias para atingir uma convergência de 10^{-4} , relativo à função objetivo, foi igual a 7. A Tabela 22 apresenta a matriz de correlação dos parâmetros para o Grupo 4.

Tabela 21: Resultados de parâmetros para o Grupo 4.

Parâmetro	Estimativa	Valor	Limite	Limite	Desvio
	Inicial	Estimado	Inferior	Superior	Padrão
k_{ref}	61,9	17,9118	17,4861	18,3376	0,2129
E_a	41,0	42,9698	42,4031	43,5365	0,2831
K_{est}	0,013	0,0421	0,0410	0,0432	0,0005
$\Delta H/\rho C_p$	0,0903	0,5923	0,5918	0,5928	0,0003

Tabela 22: Matriz de correlação para o Grupo 4.

	k_{ref}	E_a	K_{est}	$\Delta H/\rho C_p$
k_{ref}	1,0000	-0,6732	0,8863	-0,0048
E_a	-0,6732	1,0000	-0,2568	0,0052
K_{est}	0,8863	-0,2568	1,0000	-0,0222
$\Delta H/\rho C_p$	-0,0048	0,0052	-0,0222	1,0000

A comparação dos resultados obtidos com parâmetros inicialmente propostos pela literatura pode indicar a falta de significado físico para alguns parâmetros obtidos, uma vez que alguns parâmetros desviaram dos valores inicialmente propostos. No entanto, o composto estireno é apenas um composto que representa o *lump* complexo de hidrocarbonetos existentes na gasolina, como mostrado neste capítulo.

O k_{ref} inicialmente proposto de 61,9 1/h se baseava em dados de projeto para T_{ref} e dados de literatura para E_a . Observa-se, no entanto, que a temperatura do reator é

superior à de projeto. Portanto, valores menores de k_{ref} já poderiam ser previstos de fato. Portanto, os valores de 18 a 33 1/h podem ser considerados razoáveis.

O parâmetro energia de ativação, inicialmente considerado igual a 41 kJ/mol, teve sua estimativa valorada entre 25 e 53 kJ/mol para as simulações realizadas dos Grupos 1 ao Grupo 4. NIJHUIS (2003) cita vários artigos em que valores de E_a se encontram na faixa onde foi estimado. Portanto, pode-se dizer que existe similaridade entre os valores estimados em laboratório e na unidade industrial.

A literatura é escassa em relação à apresentação de experimentos para reações específicas de hidrogenação de um determinado tipo de composto orgânico. Portanto, os valores encontrados para a constante de equilíbrio para a hidrogenação do estireno só podem ser comparados com o valor inicialmente proposto. Os valores foram estimados entre 0,021 a 0,042 m³/mol.

O termo que leva em consideração a entalpia de reação e propriedades do fluido que escoar no reator ($\Delta H/\rho C_p$) teve seu valor estimado muito superior ao valor inicialmente previsto de 0,09 m³/mol.K. Isto pode ser explicado, principalmente, pela consideração inicial do valor de ρC_p ser o valor somente para a gasolina de pirólise, desconsiderando a existência do gás hidrogênio dissolvido. Infelizmente, não foi possível reparametrizar o balanço de energia de forma que tanto a entalpia ΔH , quanto o ρC_p fossem estimados separadamente, dadas as limitações dos dados experimentais disponíveis.

É importante que se observe que a estimação dos parâmetros foi sempre realizada a contento, resultando em parâmetros extremamente precisos. As regiões de confiança são inferiores a 5% do valor absoluto dos parâmetros, com 95% de confiança, atestando a excelente qualidade dos parâmetros obtidos.

Altas correlações foram observadas durante a etapa de estimação dos parâmetros. Existe uma correlação superior 0,9 que foi observada entre k_{ref} e K_{est} . Altas correlações entre os parâmetros podem representar dificuldade na minimização da função objetivo. Esta alta correlação é dada pela não linearidade dos modelos.

5.1. Variáveis de Entrada

As Figuras 32 e 33 ilustram a evolução dinâmica das estimativas das variáveis de entrada T_E e C_{EST_E} , que são as mais importantes do ponto de vista da operação real. Observa-se que o procedimento de estimação foi realizado satisfatoriamente para o Grupo 1, uma vez que os limites de confiança (faixa de erro associada à estimativa) estão bem próximos dos valores estimados. Além disso, a reprodutibilidade da concentração de estireno foi bastante concordante com os valores que não são medidos em linha, mas diariamente no laboratório.

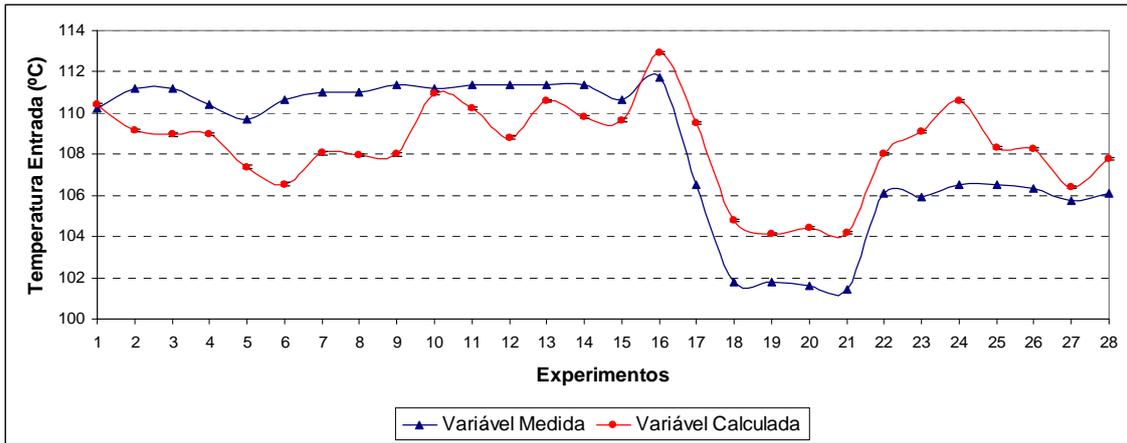


Figura 32: Temperatura de entrada reconciliada para o Grupo 1.

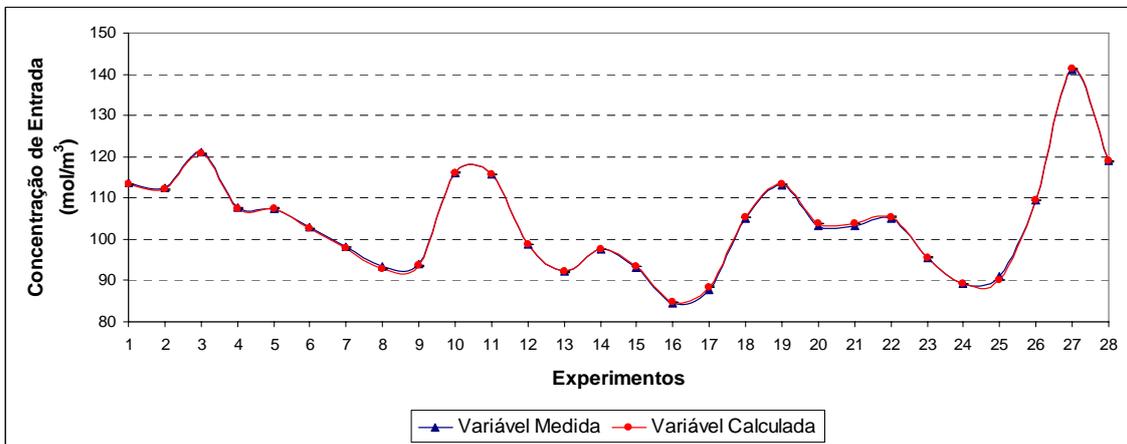


Figura 33: Concentração de entrada reconciliada para o Grupo 1.

As Figuras 34 e 35 ilustram as estimativas das variáveis de entrada T_E e C_{EST_E} para o Grupo 2.

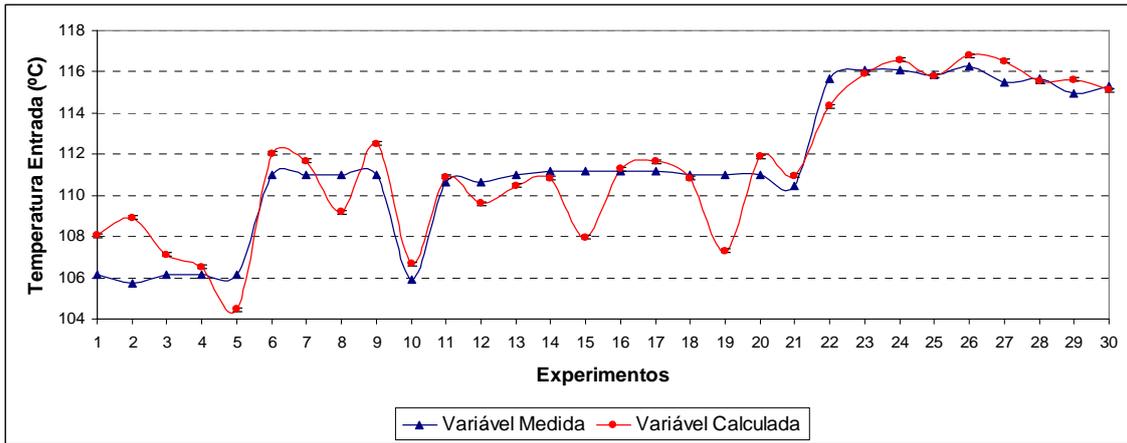


Figura 34: Temperatura de entrada reconciliada para o Grupo 2.

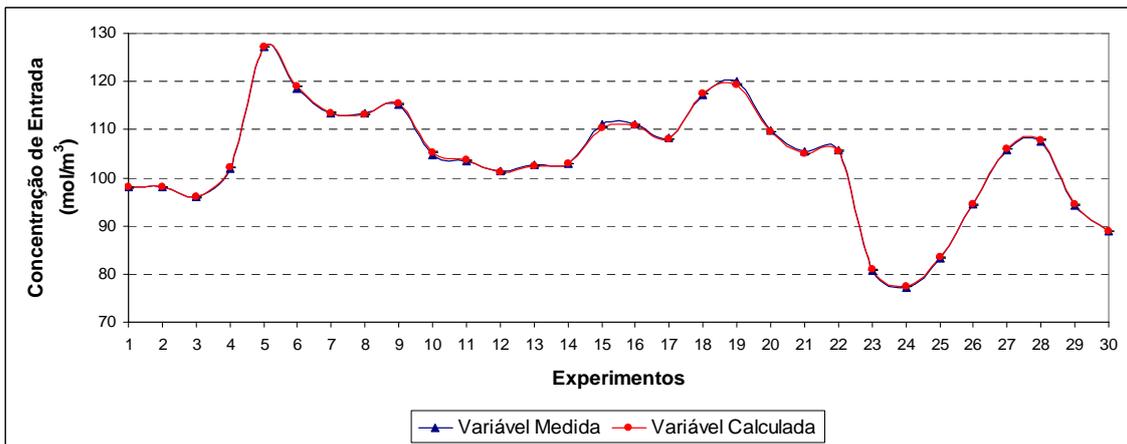


Figura 35: Concentração de entrada reconciliada para o Grupo 2.

As Figuras 36 e 37 ilustram as estimativas das variáveis de entrada T_E e C_{EST_E} para o Grupo 3.

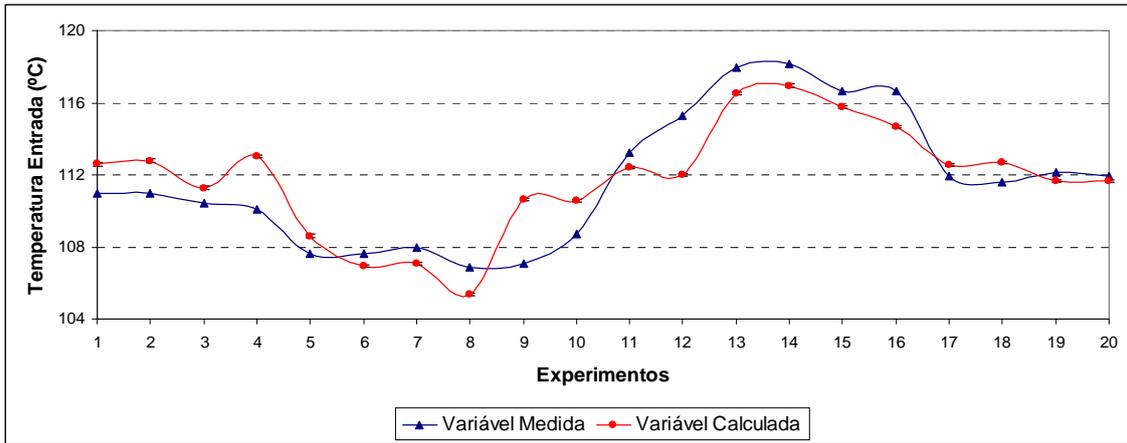


Figura 36: Temperatura de entrada reconciliada para o Grupo 3.

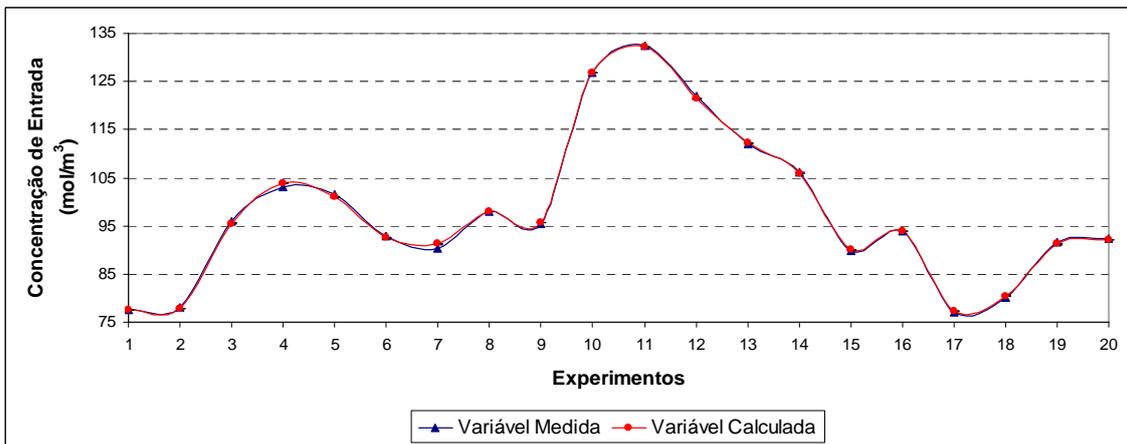


Figura 37: Concentração de entrada reconciliada para o Grupo 3.

As Figuras 38 e 39 ilustram as estimativas das variáveis de entrada T_E e C_{EST_E} para o Grupo 4.

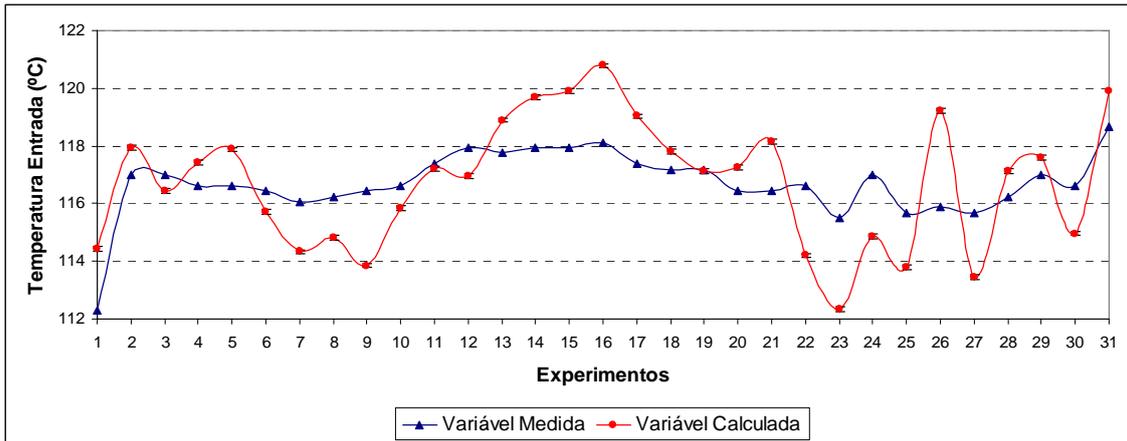


Figura 38: Temperatura de entrada reconciliada para o Grupo 4.

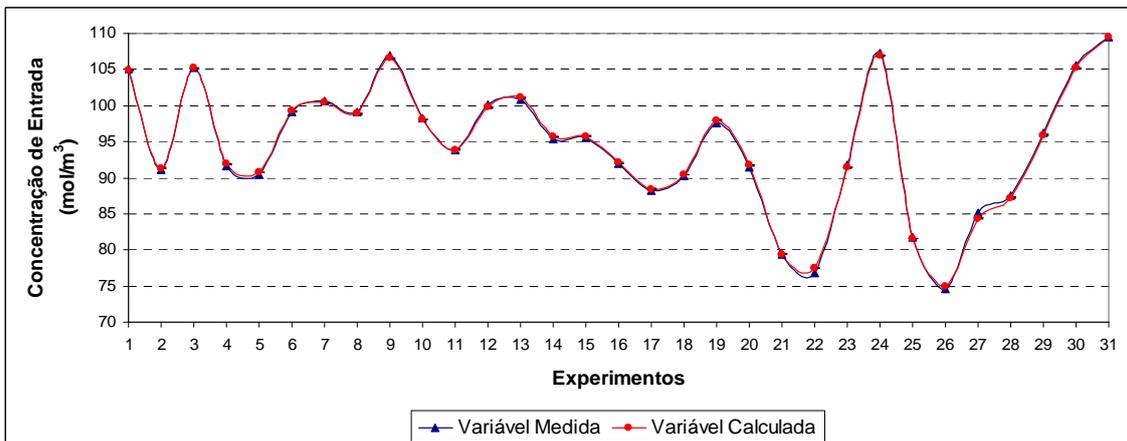


Figura 39: Concentração de entrada reconciliada para o Grupo 4.

Observa-se, de forma geral, que o procedimento de reconciliação de dados propõe correções maiores e mais freqüentes nas medidas de temperatura de entrada e de saída do processo, do que nas concentrações de entrada e saída do reator. Isso provavelmente resulta do fato de que as medidas de temperatura estão mais sujeitas a perturbações (não consideradas no modelo) do que as medidas de concentração, dado os esquemas de controle de temperatura no circuito externo de troca de calor e as freqüentes flutuações das vazões de carga. No entanto, de forma geral, as diferenças

observadas são da ordem de 2°C. Pode-se afirmar, portanto, que a estimação dos dados de entrada foi satisfatória para representação da operação do reator de hidrogenação industrial.

5.2. Variáveis de Saída

As Figuras 40 e 41 ilustram a evolução dinâmica das estimativas das variáveis de saída T_F e C_{EST_F} para o Grupo 1, que são calculadas. Essas variáveis são as mais importantes do ponto de vista operacional de acompanhamento do desempenho do reator. De forma geral, o desempenho do esquema de reconciliação de dados proposto foi também bastante satisfatório, pois reproduziu fielmente o perfil dessas importantes variáveis de saída. É particularmente importante observar que o modelo é capaz de reproduzir as oscilações observadas durante a operação.

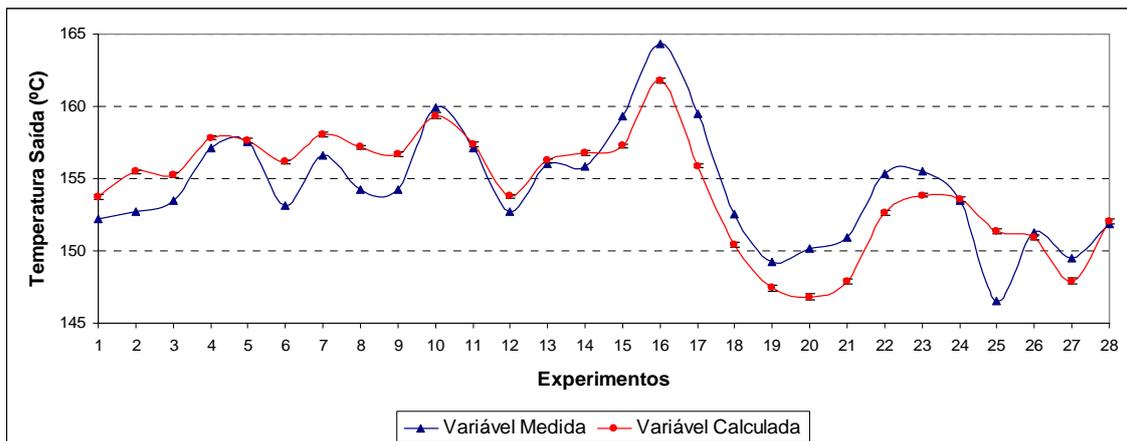


Figura 40: Temperatura de saída reconciliada para o Grupo 1.

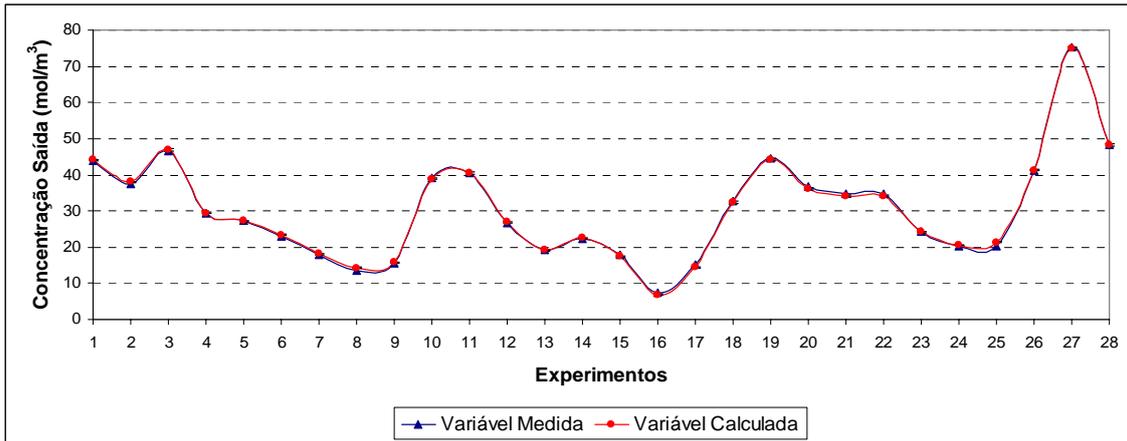


Figura 41: Concentração de saída reconciliada para o Grupo 1.

Os dados obtidos para os experimentos do Grupo 2, Grupo 3 e Grupo 4 são mostrados nas Figuras 42-47 e também foram considerados muito satisfatórios, sendo possível afirmar que o modelo fenomenológico reproduz a realidade de uma unidade industrial a contento.

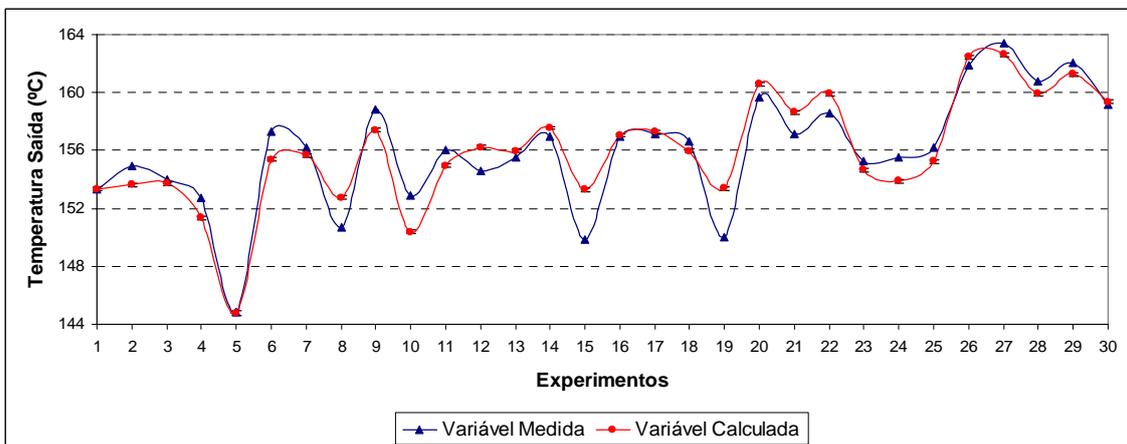


Figura 42: Temperatura de saída reconciliada para o Grupo 2.

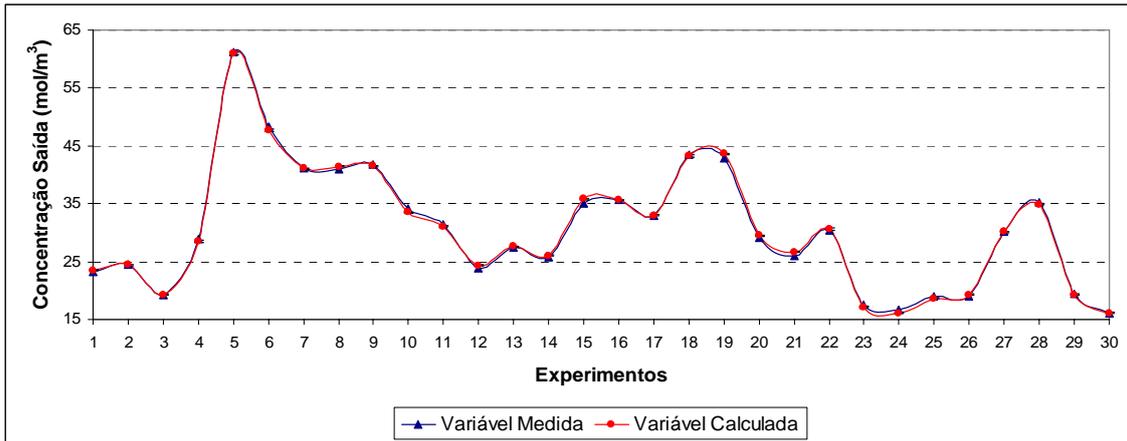


Figura 43: Concentração de saída reconciliada para o Grupo 2.

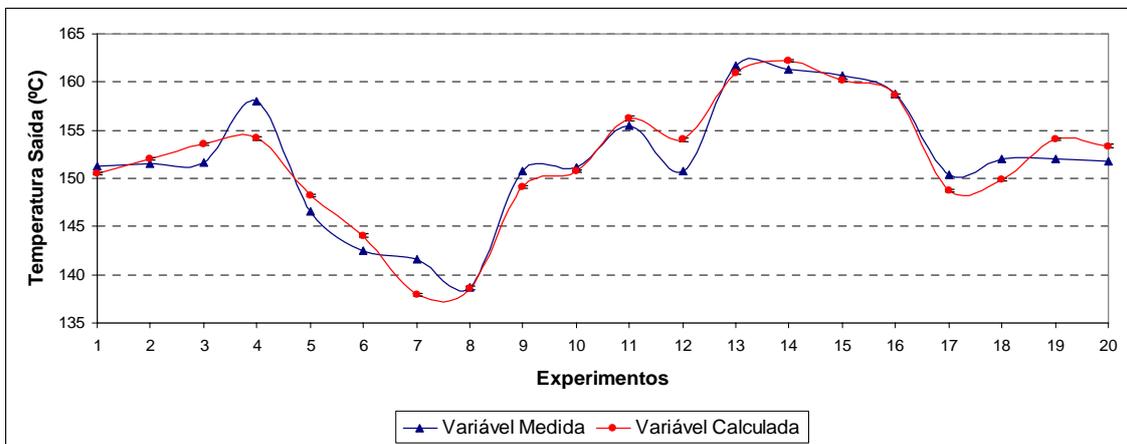


Figura 44: Temperatura de saída reconciliada para o Grupo 3.

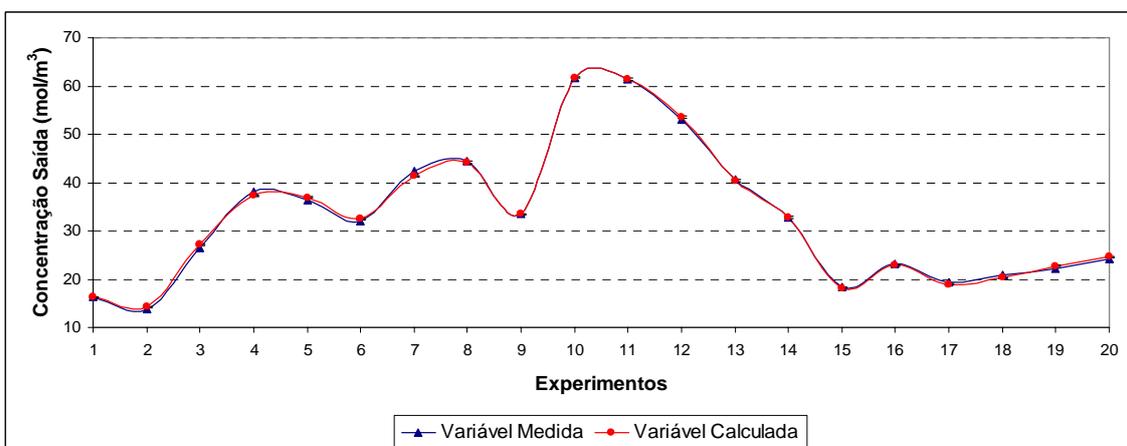


Figura 45: Concentração de saída reconciliada para o Grupo 3.

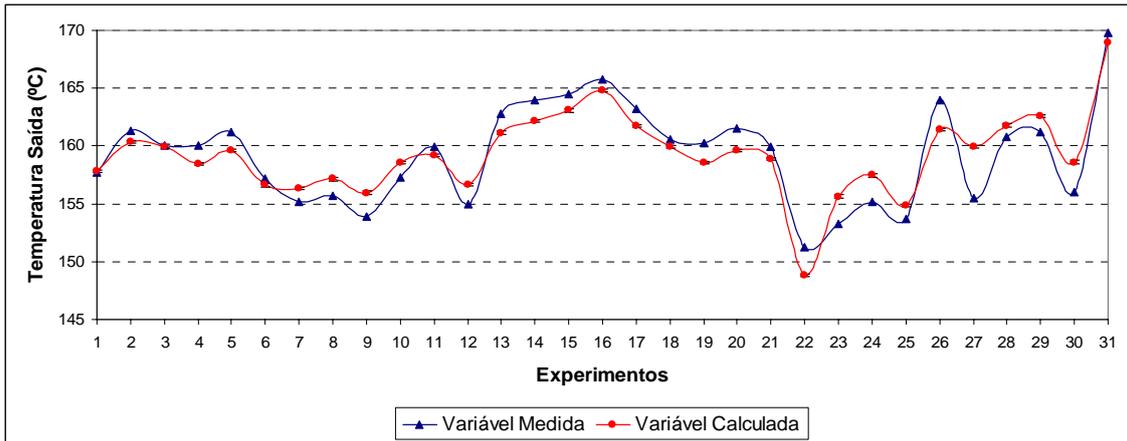


Figura 46: Temperatura de saída reconciliada para o Grupo 4.

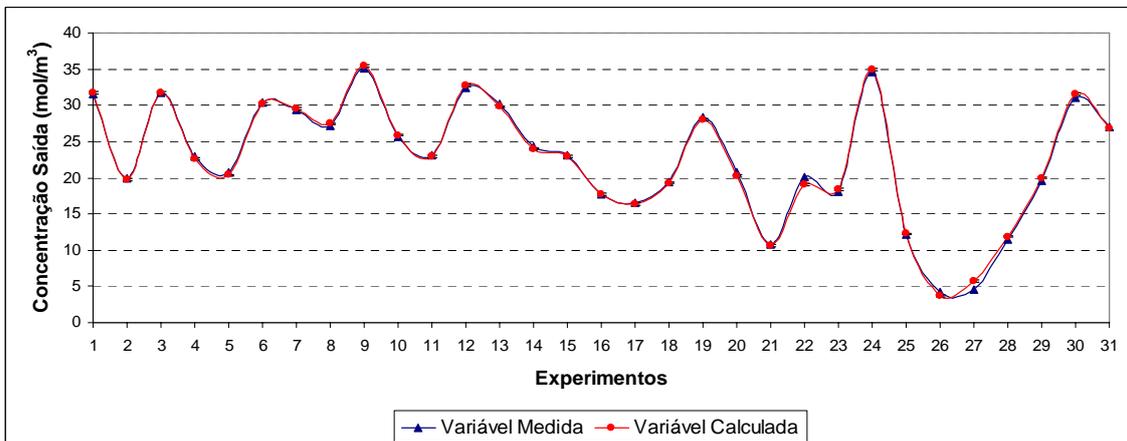


Figura 47: Concentração de saída reconciliada para o Grupo 4.

A robustez da reconciliação fica evidenciada pela estreita faixa de discordância entre os valores medidos e reconciliados para as variáveis de entrada e saída do modelo. Não obstante, o procedimento de reconciliação mostrou-se útil para a estimativa de variáveis de saída medidas, entre elas a qualidade do produto inferida através da concentração do estireno na saída do reator.

5.3. Acompanhamento dos Parâmetros Estimados

Uma boa maneira de investigar a operabilidade futura de um reator é a verificação do comportamento dos parâmetros estimados frente o andamento da campanha do reator. Existem muitas maneiras de perturbar os parâmetros sendo as mais evidentes, a qualidade da carga processada e a perda de atividade do catalisador. Nas Figuras 48-51 são mostrados os comportamentos dos parâmetros ao longo do tempo através dos Grupos apresentados na Tabela 7.

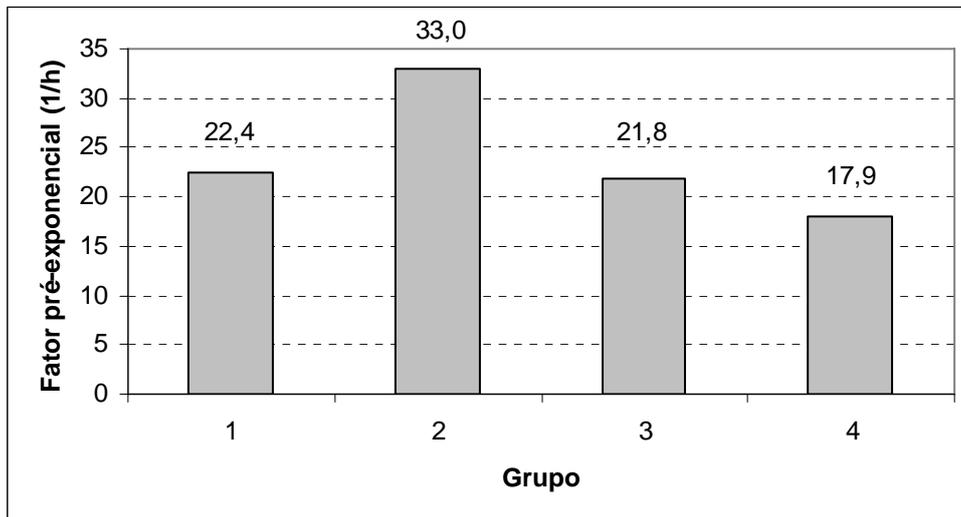


Figura 48: Acompanhamento da k_{ref} por Grupo ao longo da campanha.

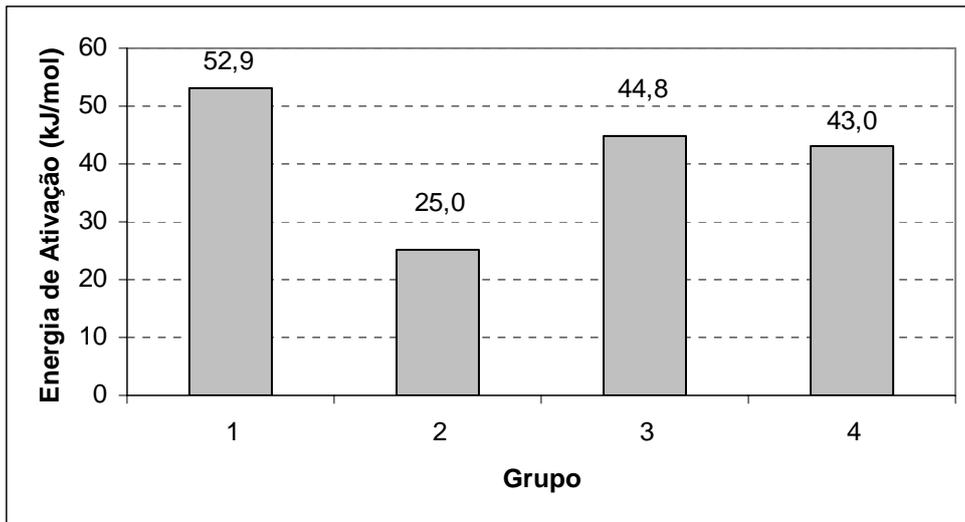


Figura 49: Acompanhamento da E_a por Grupo ao longo da campanha.

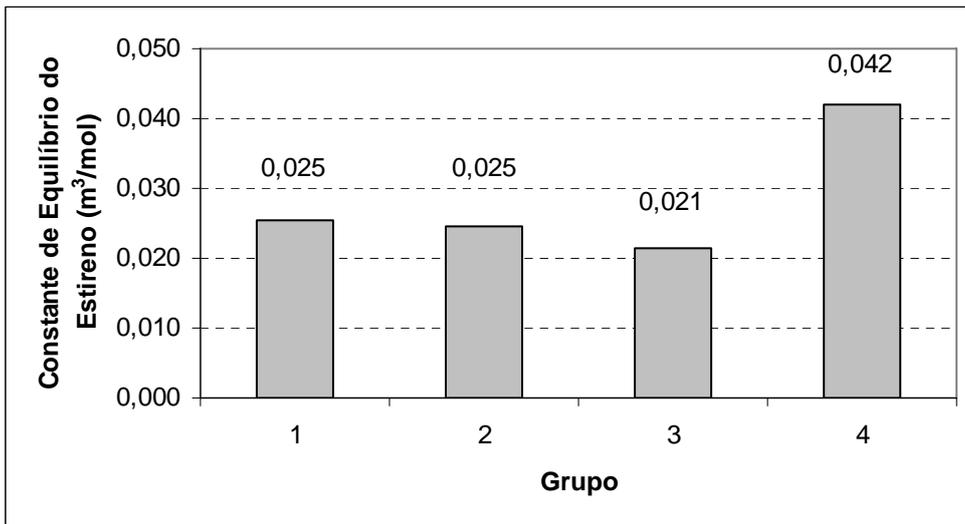


Figura 50: Acompanhamento da k_{est} por Grupo ao longo da campanha.

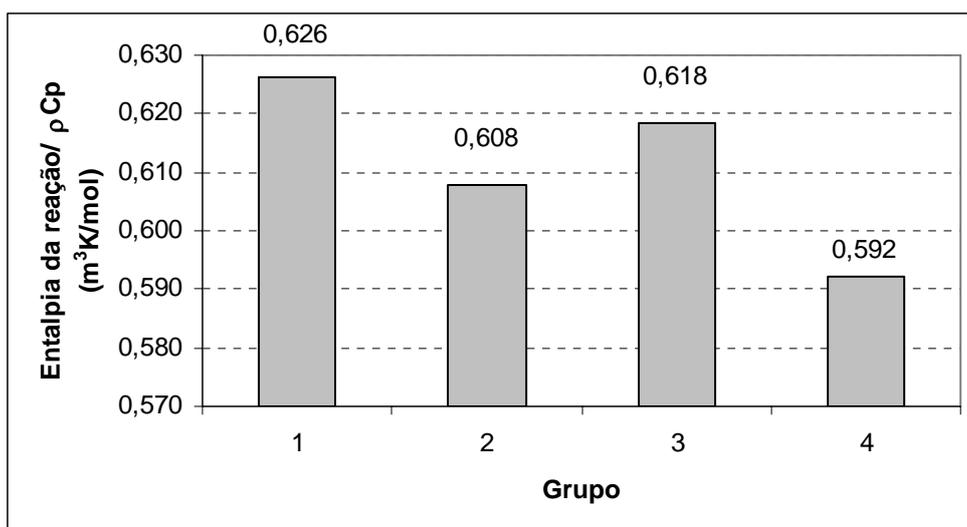


Figura 51: Acompanhamento da $\Delta H/\rho C_p$ por Grupo ao longo da campanha.

Nenhuma tendência, para quaisquer dos parâmetros estimados, pode ser observada durante os quatro meses de operação. Nenhum dos parâmetros parece ser fortemente impactado pelo tempo de campanha do reator. Esta característica pode ser positiva, se a simulação do reator puder ser realizada com apenas um grupo de parâmetros inicialmente estimados, sem que seja perdida a qualidade da capacidade de predição do modelo ao longo do tempo. Dessa maneira, os parâmetros só precisam ser atualizados após longos tempos de operação.

Para abordar esse problema, realizou-se um teste com o grupo que convergiu com um número menor de passos, o Grupo 4. O teste consistiu em verificar, dentro do Grupo 4, a estabilidade do procedimento de estimação de parâmetros em menores tempos. Foram definidos 3 sub-grupos de 10 experimentos. Os valores dos parâmetros obtidos para estas estimações, assim como a média dos valores obtidos, estão apresentados nas Figuras 52-55.

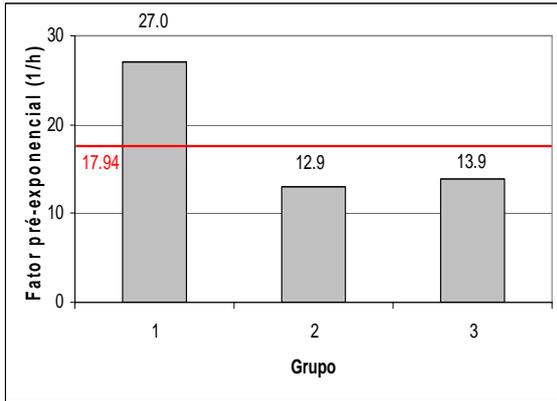


Figura 52: Acompanhamento da k_{ref} no

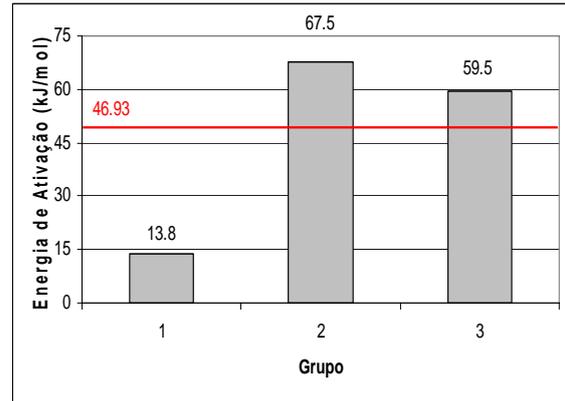


Figura 53: Acompanhamento da E_a no

Grupo 4.

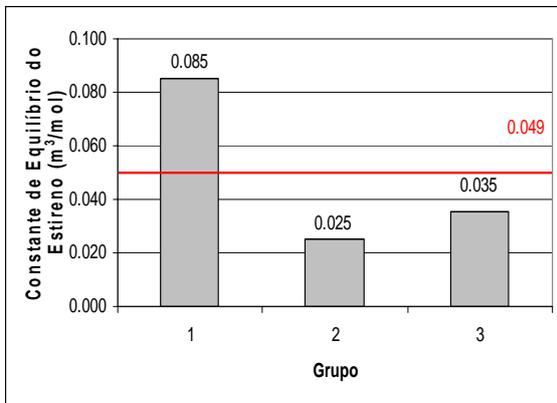


Figura 54: Acompanhamento da k_{est} no

Grupo 4.

Grupo 4.

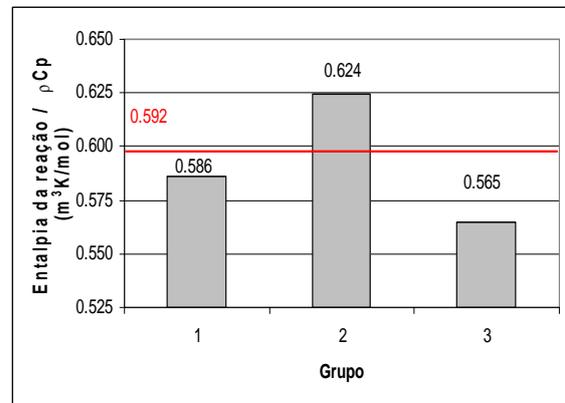


Figura 55: Acompanhamento da $\Delta H/\rho C_p$ no

Grupo 4.

A estimação de um conjunto de dados menor fez com que os parâmetros flutuassem em torno dos valores iniciais. Isso pode ser devido às correlações existentes entre os parâmetros ou devido às incontroláveis variações do processo. Em ambos os casos, pode ser recomendável a análise de grandes conjuntos de dados, o que é compatível com a lenta degradação do catalisador na planta.

5.4. Validação Cruzada

Como abordado no item anterior, a estimação de parâmetros necessita de um grande conjunto de dados para prever o comportamento do processo. Uma validação cruzada é, então, proposta para ratificar o grau de correlação quando existirem várias séries de dados.

Neste caso, foram utilizados os parâmetros calculados para o Grupo 1 e inseridos na simulação e previsão das variáveis de saída dos Grupos 2, 3 e 4. Os resultados para estas simulações estão apresentadas nas Figuras 56-61.

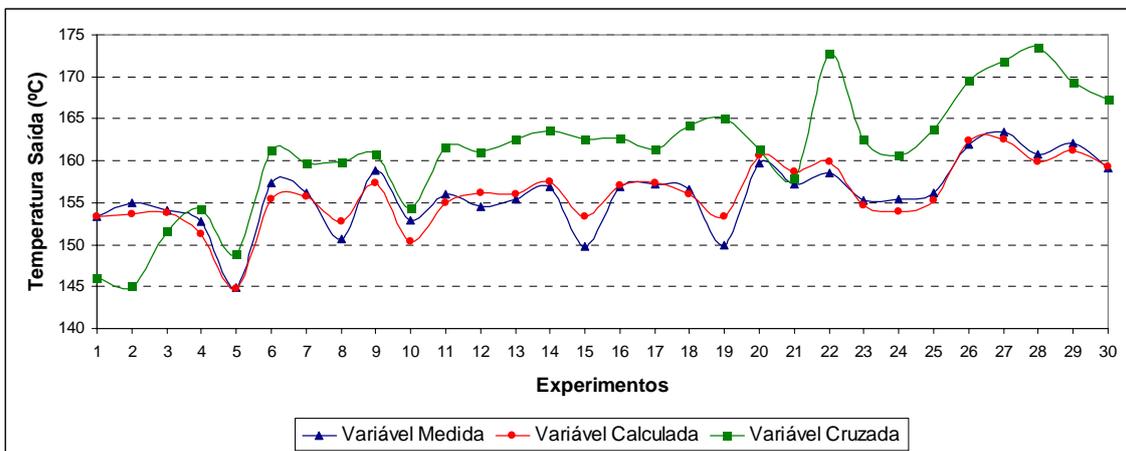


Figura 56: Temperatura de saída do reator para validação cruzada do Grupo 2 com parâmetros do Grupo 1.

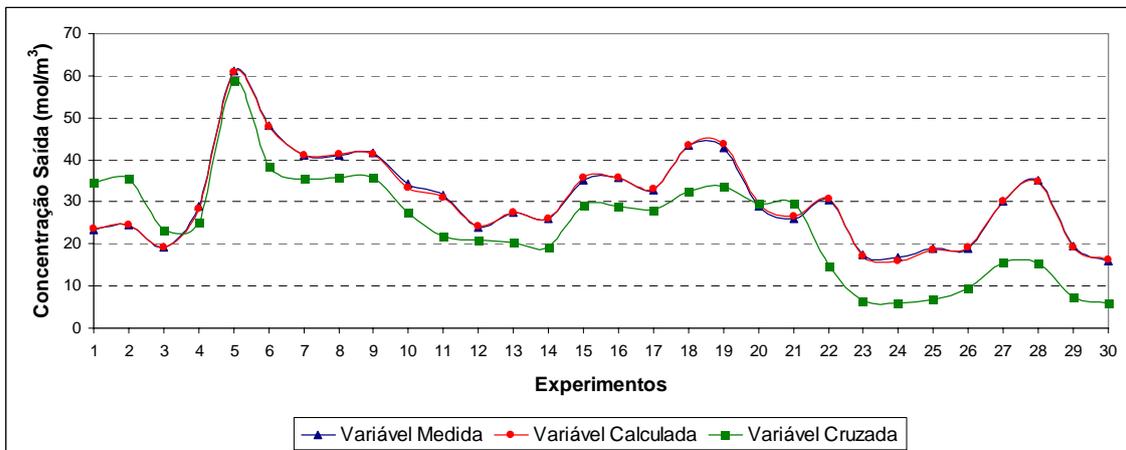


Figura 57: Concentração de saída do reator para validação cruzada do Grupo 2 com parâmetros do Grupo 1.

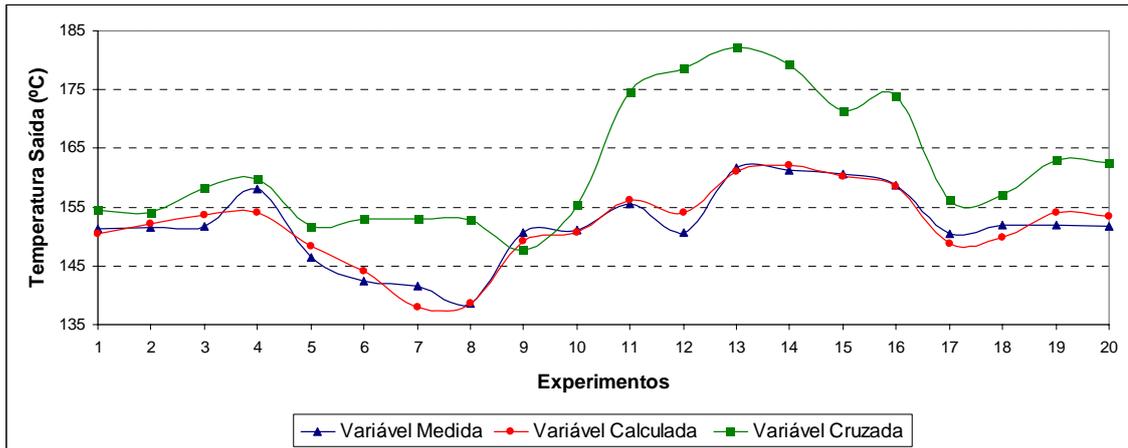


Figura 58: Temperatura de saída do reator para validação cruzada do Grupo 3 com parâmetros do Grupo 1.

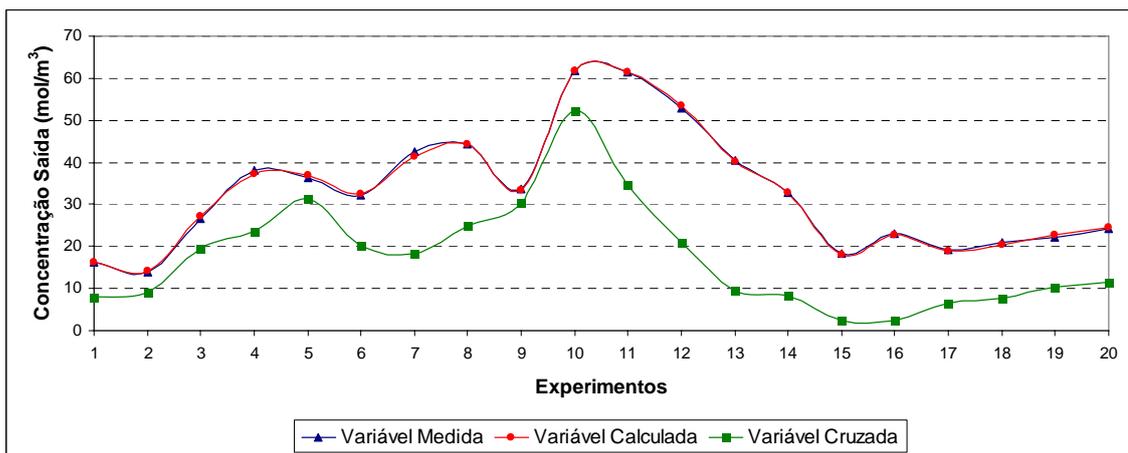


Figura 59: Concentração de saída do reator para validação cruzada do Grupo 3 com parâmetros do Grupo 1.

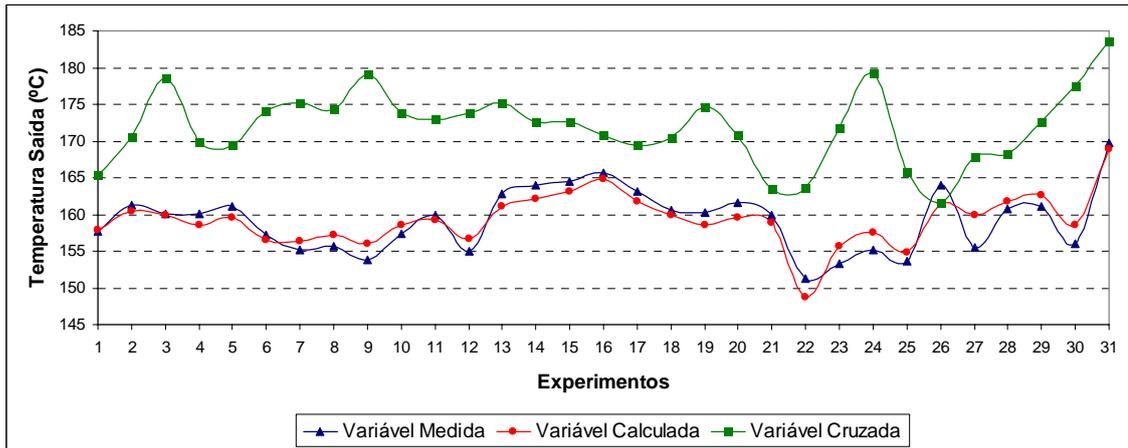


Figura 60: Temperatura de saída do reator para validação cruzada do Grupo 4 com parâmetros do Grupo 1.

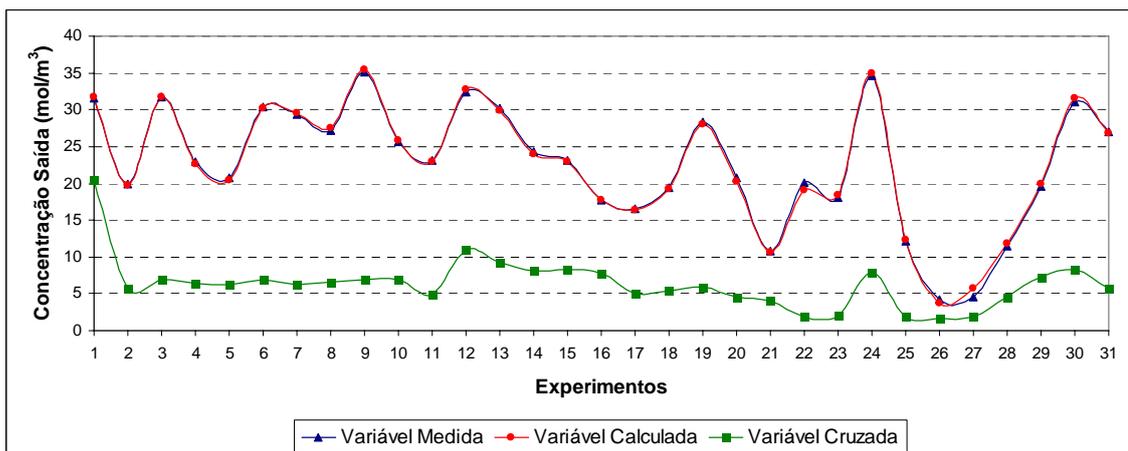


Figura 61: Concentração de saída do reator para validação cruzada do Grupo 4 com parâmetros do Grupo 1.

É observado, de uma forma geral, que a regressão para os Grupos 2 e 3 ainda tem poder de previsão e de visualização de tendências semelhantes às variáveis medidas. No entanto, o Grupo 4 não prevê de forma coerente as variáveis de saída, isto porque o impacto do tempo de campanha começa a sobrepor a qualidade dos parâmetros

inicialmente calculados, ratificando que está praticamente descorrelacionado, pois a previsão perdeu a memória do seu valor com o passar do tempo.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1. Conclusões

Apesar da importância de modelagem de processos industriais, poucos estudos experimentais são encontrados na literatura aberta sobre a estimação de parâmetros nesse tipo de processo com uso de dados industriais. Este trabalho foi realizado com dados industriais provenientes do processo de hidrogenação de PYGAS da unidade de Duque de Caxias (RJ) da Quattor.

Neste âmbito, foi desenvolvido e implementado um esquema de reconciliação de dados com simultânea estimação de parâmetros para um sistema de hidrogenação de gasolina de pirólise, utilizando dados industriais reais.

O modelo utilizado no esquema é simplificado e composto por equações algébrico-diferenciais. Entretanto, mesmo simples, este modelo inclui as principais variáveis de operação da planta e é capaz de reproduzir de maneira correta as principais mudanças operacionais da planta.

Foi utilizada uma estratégia de solução para o problema de reconciliação em que as equações do modelo são resolvidas por integração numérica. Através da solução do

modelo, foi possível obter os valores reconciliados das variáveis que, de um modo geral, apresentaram valores satisfatórios.

O procedimento foi capaz de estimar satisfatoriamente os parâmetros de processo, uma vez que as estimativas apresentaram uma faixa de erro relativamente estreita em todos os casos. Estes resultados são muito importantes, pois através deles é possível monitorar o comportamento da conversão do estireno e da temperatura na saída reator, sendo possível prever a campanha do reator. Apesar disso, foi observada certa instabilidade das estimações, resultante das correlações paramétricas e inevitáveis mudanças das condições de operação. Por isso, sugere-se sempre a análise de lotes grandes de dados. Analisar lotes grandes de dados não chega a ser um problema, porque o catalisador perde atividade ao longo de um período extenso de tempo.

O trabalho apresenta caráter inovador porque os métodos desenvolvidos tornaram possível a aplicação da técnica de reconciliação de dados para estimação de parâmetros e monitoramento do processo com dados industriais reais. O uso desta da técnica permitirá a implementação mais rápida e eficiente de modelos fenomenológicos que, satisfazendo as restrições de balanço de massa e energia, pode ser usado no futuro para simular, detectar falhas de instrumento e medidas de processo inconsistentes com dados industriais.

6.2. Sugestões

Propõem-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Coletar dados ao longo de toda uma campanha do reator e fazer o mesmo tipo de abordagem para verificar a tendência temporal dos valores dos parâmetros cinéticos;
- Integrar a técnica de reconciliação proposta com uma alternativa de otimização em tempo real;
- Analisar e propor técnicas para identificação e eliminação dos erros grosseiros de forma robusta para os sistemas analisados;
- Estudar a influência da matriz de correlação nos resultados obtidos, para definir de forma mais acurada os erros cometidos frente às simplificações e hipóteses efetuadas.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERS, P., Pietsch, J., Parker, P.F., 2001, “Poisoning and Deactivation of Palladium Catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 173, pp. 275-286.

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIAIS. ASTM D 86, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure.

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIAIS. ASTM D381, Standard Test Method for Gum Content in Fuels by Jet Evaporation.

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIAIS. ASTM D525, Standard Test Method for Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method).

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIAIS. ASTM D873, Standard Test Method for Oxidation Stability of Aviation Fuels (Potential Residue Method).

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIAIS. ASTM D6378, Standard Test Method for Determination of Vapor Pressure (VP_x) of Petroleum Products, Hydrocarbons, and Hydrocarbon – Oxygenate Mixtures (Triple Expansion Method).

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIAIS. ASTM D1266, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method).

AMERICAN SOCIETY for TESTING and MATERIAIS. ASTM D3237, Standard Test Method for Lead In Gasoline By Atomic Absorption Spectroscopy.

ANDERSON, T.F.; Abrams, D.S., Grens II, E.A., 1978, "Evaluation of Parameters for Nonlinear Thermodynamic Models", *AIChE Journal*, v. 24, pp. 20-29.

ARPORNWICHANOP, A., Kittisupakorn, P., Patcharavorachot, Y., Mujtaba, I.M., 2008, "Model Predictive Control of an Industrial Pyrolysis Gasoline Hydrogenation Reactor", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 14, pp. 175-181.

BABU, B.V., Sastry, K.K.N., 1999, "Estimation of Heat Transfer Parameters in a Trickle-bed Reactor Using Differential Evolution and Orthogonal Collocation", *Computers and Chemical Engineering*, v. 23, pp. 327- 339.

BAUER, T., Guettel, R., Roy, S., Schubert, M., Al-Dahhan, M., Lange, R., 2005, "Modelling and Simulation of the Monolithic Reactor for Gas-Liquid-Solid Reactions", *Chemical Engineering Research and Design*, v. 83(A7), pp. 811-819.

BIARDI, G., Baldi, G., 1999, "Three-phase Catalytic Reactors", *Catalysis Today*, v. 52, pp. 223-234.

BORREMANS, D., Rode, S., Wild, G., 2004, “Liquid Flow Distribution and Particle–fluid Heat Transfer in Trickle-bed Reactors: the Influence of Periodic Operation”, *Chemical Engineering and Processing*, v. 43, pp. 1403-1410.

BOX, G.E.P., 1960, “Fitting Empirical Data”, *Annals of the New York Academy of Sciences*, v. 86, pp. 792-816.

CASTAÑO, P., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., Arandes, J.M., Bilbao J., 2006, “Aromatics Reduction of Pyrolysis Gasoline (PyGas) over HY-supported Transition Metal Catalysts”, *Applied Catalysis A: General*, v. 315, pp. 101-113.

CASTAÑO, P., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., Arandes, J.M., Bilbao, J., 2007, “Enhancement of Pyrolysis Gasoline Hydrogenation over Pd-promoted Ni/SiO₂–Al₂O₃ Catalysts”, *Fuel*, v. 86, n. 15, pp. 2262-2274.

CHENG, Y., Chang, J., Wu, J., 1986, “Kinetic Study of Pyrolysis Gasoline Hydrogenation over Supported Palladium Catalyst”, *Applied Catalysis*, v. 24, pp. 273-285.

CRETOIU L., Xu, S., Gentry, J. Kumar, S., 2003, “Pyrolysis Value Upgrade with GT-Styrene”, *ERTC Petrochemical Conference*.

FELDMAN, R. N., 2007, *Reconciliação de Dados em Tempo Real para Monitoração e Detecção de Falhas em Terminal de Transporte e Armazenamento de Derivados de Petróleo*. Dissertação de M. Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FISHWICK, R.P., Natividad, R., Kulkarni, R., McGuire, P.A., Wood, J., Winterbottom, J.M., Stitt, E.H., 2007, "Selective Hydrogenation Reactions: A Comparative Study of Monolith CDC, Stirred Tank and Trickle Bed Reactors", *Catalysis Today*, v. 128, pp. 108-114.

FOGLER, H.S., 2002, *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3 ed. Rio de Janeiro, RJ. LTC Editora.

GASPAR, A.B., dos Santos, G.R., Costa, R.S., da Silva, M.P., 2008, "Hydrogenation of Synthetic PYGAS – Effects of Zircônia on Pd/Al₂O₃", *Catalysis Today*, v. 133-135, pp. 400-405.

GILL, S., 1951, "A Process for the Step-by-Step Integration of Differential Equations in an Automatic Digital Computing Machine", *Proc. Camb. Philo. Soc.*, v. 47, pp. 96-108.

HIGHFILL, W. and Al-Dahhan, M., 2001, "Liquid-Solid Mass Transfer Coefficient in High Pressure Trickle Bed Reactors", *Trans IChemE*, v. 79, Part A.

HIMMELBLAU, D.M., 1970, *Process Analysis by Statistical Methods*. New York, John Wiley & Sons.

JACKSON, S.D., Shaw, L.A., 1996, "The Liquid-phase Hydrogenation of Phenyl Acetylene and Styrene on a Palladium/carbon Catalyst", *Applied Catalysis A: General*, v. 134, n. 1, pp. 91-99.

KITTRELL, J.R., 1970, "Mathematical Modeling of Chemical Reactions", *Advances in Chemical Engineering*, v. 8, pp. 97-183.

LAW, V.J., Bailey, R.V., 1963, "A Method for the Determination of Approximate Systems Transfer Functions", *Chemical Engineering Science*, v. 18, pp. 189-202.

LIU, G., Zhang, X., Wang, L., Zhang, S., Mi, Z., 2008, "Unsteady-state Operation of Trickle-bed Reactor for Dicyclopentadiene Hydrogenation", *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 20, pp. 4991-5002.

MEDEIROS, J.L., Araújo, O.Q.F., Gaspar, A.B., Silva, M.A.P., Britto, J.M., 2007, "A Kinetic Model for the First Stage of PYGAS Upgrading", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 24, n. 01, pp. 119-133.

MOSTOUFI, N., Ahmadpour, M., Sotudeh-Gharebagh, R., 2005, "Modelling the Two-stage Pyrolysis Gasoline Hydrogenation", *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 20, n. 1, pp. 451-456.

NAGPAL, J.M.; Joshi, G.C.; Rastogi, S.N., 1995, "Stability of Cracked Naphthas Form Thermal and Catalytic Processes and their Additive Response. Part II. Composition and Effect of Olefinic Structures", *Fuel*, v. 74, n. 5, pp. 720-724.

NAUMAN, E.B., 2001, *Chemical Reactor Design, Optimization, and Scaleup*. N. York, McGraw-Hill.

NIJHUIS, T.A., Dautzenberg F.M., Moulijn J. A., 2003, “Modeling of Monolithic and Trickle-bed Reactors for the Hydrogenation of Styrene”, *Chemical Engineering Science*, v. 58, pp. 1113-1124.

NIJHUIS, T.A., Kreutzer M.T., Romijn A.C.J., Kapteijn F., Moulijn J.A., 2001, “Monolithic Catalysts as More Efficient Three-phase Reactors”, *Catalysis Today*, v. 66, pp. 157-165.

NORONHA, F.B., Pinto, J.C., Monteiro, J.L., Lobão, M.W., Santos, T.J., 1993, *Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos*, Relatório Técnico COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

PEREIRA, C., 2003, *Estudo dos Parâmetros que Influenciam a Formação de Goma em Gasolinas*. Dissertação de M.Sc., UFMG, Departamento de Química – Grupo de Combustíveis, Minas Gerais, MG, Brasil..

PERRY, R.H., Green D. W., 1997, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7 ed, N. York. McGraw-Hill.

PINTO, J.C., Lage, P.L.C, 2001, *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*. Rio de Janeiro. E-papers.

PRATA, D.M., 2005, *Reconciliação de Dados em um Reator de Polimerização*. Dissertação de M.Sc., PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

PRATA, D.M., Lima, E.L., Pinto, J.C., 2009, “Nonlinear Dynamic Data Reconciliation in Real Time in Actual Processes”, *10th International Symposium on Process Systems Engineering*.

RAGAINI, V. and Tinei, C., 1984, “Upflow Reactor for the Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline: A Comparative Study with Respect to Downflow”, *Applied Catalysis*, v. 10, pp. 43-51.

RICE, R.G., Do, D.D., 1995, *Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers*. Toronto, John Wiley & Sons, Inc.

SAROHA, A.K., Khera, R., 2006, “Hydrodynamic Study of Fixed Beds with Cocurrent Upflow and Downflow”, *Chemical Engineering and Processing*, v. 45, pp. 455-460.

SCHWAAB, M., Pinto, J.C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I. Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1 ed. Rio de Janeiro, E-Papers.

SOAVE, G., 1972, “Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, pp. 1197-1203.

TAILLEUR, R.G., Hernandez, J., Rojas, A., 2008, “Selective Hydrogenation of Olefins with Mass Transfer Control in a Structured Packed Bed Reactor”, *Fuel*, v. 87, pp. 3694-3705.

TRIVIZADAKIS, M.E., Giakoumakis D., Karabelas A.J., 2006, "A Study of Particle Shape and Size Effects on Hydrodynamic Parameters of Trickle Beds", *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 5534-5543.

WAYNICK, J.A., 2001, "The Development and Use of Metal Deactivators in the Petroleum Industry: A Review", *Energy and Fuel*, v. 15, n. 6, pp. 1325-1340.

WATTS, D.G., 1994, "Estimating Parameters in Nonlinear Rate Equations", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 72, pp. 701-710.

WOLFFENBUTTEL, B.M.A., Nijhuis, T.A., Stankiewicz, A., Moulijn, J.A., 2001, "Influence of Water on Fast Hydrogenation Reactions with Monolithic and Slurry Catalysts", *Catalysis Today*, v. 69, pp. 265-273.

ZANIER, A., 1998, "Thermal-oxidative Stability of Motor Gasoline by Pressure", *Fuel*, v. 77, n. 8, pp. 865-870.

ZHOU, Z., Cheng, Z., Cao, Y., Zhang, J., Yang, D., Yuan, W., 2007, "Kinetics of the Selective Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline", *Chem. Eng. Technol*, v. 30, n. 1, pp. 105-111.

ZDONIK, S.B., Green, E.J., Hallee, L. P., 1966, "Ethylene Worldwide", *The Oil and Gas Journal*, v. 64, n. 48, pp. 62-66.