UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR *TRICKLE-BED* PARA HIDROGENAÇÃO DE PROPENO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos necessários para a obtenção de grau de **Mestre em Engenharia Química**.
Área de concentração: Modelagem e Simulação de Processos Químicos
Orientadores: Marla Azário Lansarin
Argimiro Resende Secchi

Rodrigo Simion Hunger

Porto Alegre, março de 2002.

Modelagem e Simulação de um Reator *Trickle-Bed*
para Hidrogenação de Propeno

por

Rodrigo Simion Hunger

Esta dissertação foi julgada para a obtenção do título de

Mestre em Engenharia Química

Especialidade Engenharia Química

Área de Concentração: Modelagem e Simulação de Processos Químicos
e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação.

Professora Marla Azário Lansarin, D. Sc.
Orientadora

Professor Argimiro Resende Secchi, D. Sc.
Orientador

Professor Jorge Otávio Trierweiler, D. Sc.
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química

Banca Examinadora:

Carlos Alberto Krahl, D. Sc

Lígia Damasceno Ferreira Marczak, D. Sc.

Mário Saffer, D. Sc

Porto Alegre, 27 de março de 2002.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

aos professores Marla e Argimiro pela paciência e orientação,

ao professor Krahl (meu orientador "cinético") pela sua contribuição intelectual decisiva para a elaboração deste trabalho,

aos professores da graduação e da pós-graduação pelo conhecimentos transmitidos,

a COPESUL pelo apoio financeiro e tecnológico,

ao Time de Processo da COPESUL, em especial aos engenheiros José Maria Ferreira e Marcelo Altmann pelo apoio irrestrito e pelo imediato fornecimento informações sobre o processo,

a CAPES e a FAPERGS pelo apoio financeiro,

a CIENTEC pelo apoio tecnológico, sem o qual seria impossível a realização deste projeto,

ao pessoal do Laboratório de Simulação (LASIM) pela postura construtiva de trabalho e inúmeros auxílios prestados,

aos meus amigos e colegas pelo apoio durante a realização deste trabalho,

a minha família, Ivani e Aline, pelo carinho e compreensão,

a minha noiva, Viviani, por seu amor e presença constante.

dedico este trabalho à memória do meu amado pai, ***Altanir Kwiatkowski Hunger***

Resumo

Neste trabalho foi modelado um reator catalítico heterogêneo, pressurizado, adiabático e provido de reciclo. O leito deste reator está dividido em duas partes, sendo que a primeira opera como um reator *trickle-bed*, enquanto a segunda opera como um reator de leito fixo, onde os regentes estão em fase líquida. Um Sistema de Hidrogenação de Propeno em operação no Pólo Petroquímico do Sul foi utilizado para fornecer os dados necessários à validação do modelo proposto. Neste sistema, a reação de hidrogenação de propeno, em fase líquida, ocorre sobre um catalisador níquel/óxido de níquel. Uma equação, que representa a taxa da reação no intervalo de temperatura de interesse para o sistema, foi desenvolvida utilizando-se dados experimentais obtidos em um reator batelada. O comportamento termodinâmico foi representado através de dados de equilíbrio do sistema binário hidrogênio-propano. Considerou-se que a fase líquida escoa em *plug-flow* e a fase gasosa, devido à existência de um selo líquido no interior do reator, foi considerada estagnada.

Palavras-chave: modelagem e simulação, reator *trickle-bed*, hidrogenação, propeno.

SUMMARY

In this work a heterogeneous catalytic reactor, pressurized, adiabatic and provided of recycle was modeled. The reactor bed is divided in two parts, the first operates as a trickle-bed reactor, while the second operates as a fixed bed, where the reagents are in liquid phase. A Propylene Hydrogenation System in operation at the Pólo Petroquímico do Sul was used to provide the necessary data to the validation of the proposed model. In this system, the propylene hydrogenation reaction, in liquid phase, takes place on a nickel/oxide catalyst. An equation, that represents the rate of the reaction in the interval of temperature of interest for the system, it was developed using experimental data from a batch reactor. The thermodynamic behavior of the system was represented through hydrogen-propane binary system equilibrium data. It was considered the plug-flow behavior for the liquid phase and the gas was consider to be stagnat due to a liquid seal formed inside the reactor.

Key-word: modeling and simulation, trickle-bed reactor, hydrogenation, propylene.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS..... viii
LISTA DE TABELAS..... xi
NOTAÇÃO xiii
1 INTRODUÇÃO..... 1
1.1 INTRODUÇÃO.....1
1.2 UNIDADE DE PURIFICAÇÃO DE PROPANO..... 3
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO..... 6
2 CINÉTICA E TERMODINÂMICA DO SISTEMA DE HIDROGENAÇÃO DE PROPENO..... 7
2.1 CINÉTICA DA HIDROGENAÇÃO DE PROPENO 7
2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL 13
2.2.1 Equipamentos Experimentais 13
2.2.2 Ensaios Cinéticos 14
2.3 MODELO CINÉTICO DA HIDROGENAÇÃO DE PROPENO 17
2.3.1 Estimação dos Parâmetros do Modelo Cinético 18
2.3.2 Resultados e Discussão da Estimativa de Parâmetros Cinéticos 19
2.4 TERMODINÂMICA DO SISTEMA DE HIDROGENAÇÃO DE PROPENO 22
2.4.1 Modelagem Termodinâmica: Cálculo da Concentração de Equilíbrio do H_2 24
2.4.2 Resultados e Discussão sobre o Modelo Termodinâmico 27
2.5 CONCLUSÕES 28
3 MODELAGEM DO REATOR DE PURIFICAÇÃO DE PROPANO 29
3.1 INTRODUÇÃO 29
3.2 MODELAGEM DE REATORES *TRICKLE-BEDS* 36

3.3 DESCRIÇÃO DO SISTEMA 38
3.4 HIPÓTESES DO MODELO 39
3.5 MODELO MATEMÁTICO 43
3.5.1 Equações do Modelo 43
3.5.2 Cálculos Preliminares 55
3.6 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO 62
3.7 CONCLUSÕES 64
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 66
4.1 ANÁLISE DO MODELO 66
4.1.1 *Caso Base*: comparação entre dados de planta e resultados de simulação 70
4.2 ANÁLISE DA TAXA GLOBAL DE REAÇÃO 78
4.3 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NO DESEMPENHO DO REATOR 85
4.3.1 Pressão de operação (P) 85
4.3.2 Vazão de Reciclo ($M_{reciclo}$) 87
4.3.3 Composição da carga virgem $(x_{C3,i})$ 90
4.3.4 Temperatura de entrada (T_0) 93
5 SUGESTÕES E CONCLUSÕES 98
6 BIBLIOGRAFIA 101
7 APÊNDICE 105

LISTA DE FIGURAS

1.1 - Principais produtos das empresas envolvidas na transformação da nafta em bens de consumo 2
1.2 - Fluxograma simplificado do processo da COPESUL 3
1.3 - Visão global da Unidade de Purificação de Propano 4
1.5 - Reator de Hidrogenação de propeno simplificado 5
2.1 - Esquema simplificado da hidrogenação catalítica de eteno, em fase gasosa, segundo o mecanismo proposto por BOND (1964)..... 11
2.2 - Intermediários da reação de deuteração de propeno sobre alguns óxidos metálicos apresentados por JOHN et al. (1976)..... 12
2.3 - Reator semi-contínuo utilizado nos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno .. 14
2.4 - Perfil experimental e o perfil calculado através da cinética ajustada para o Ensaio 6 ($T_{média}$= 50 ^{0}C e $P_{média}$ = *28,03* bar)..... 20
2.5 - Perfil experimental e o perfil calculado através da cinética ajustada para o *Ensaio 9* ($T_{média}$= 30 ^{0}C e $P_{média}$ = *27,83* bar)..... 21
2.6 - Comportamento da equação cinética para diferentes temperaturas 22
2.7 - Influência da temperatura e da pressão de operação sobre a fração molar de equilíbrio de hidrogênio..... 27
3.1 - Esquema simplificado da Unidade de Purificação de Propano..... 38
3.2 - Representação das três seções que integram a modelagem da Unidade de Purificação de Propano 43

3.3 - Representação do MISTURADOR, *seção* (1) do modelo da Unidade de Purificação de Propano 44
3.4 - Representação do LEITO TRICKLE, *seção* (2) do modelo da Unidade de Purificação de Propano 48
3.5 - Esquema representando as etapas de transferência de massa envolvidas na *seção* (2)..... 51
3.6 - Representação do LEITO FIXO, *seção* (2) do modelo da Unidade de Purificação de Propano 54
3.7 - Relação entre a concentração de propeno na alimentação do reator e o respectivo aumento total de temperatura ($T_{z=L}$-$T_{z=0}$)..... 61
3.8 - Representação esquemática simplificada das seções do modelo 65
4.1 - Perfis de concentração dos reagentes na fase líquida e variação de temperatura (T_Z -T_0) para o *Caso Base*, considerando toda a extensão do leito 69
4.2 - Perfil de concentração de propeno na fase líquida referente ao leito inundado nas condições do *Caso Base* 69
4.3 - Perfis de concentração dos reagentes na fase líquida e variação de temperatura para o *Caso Base* considerando a região de escoamento *trickle* 70
4.4 - Relação entre a concentração de propeno na fase líquida e o aumento de temperatura para o *Caso Base* 71
4.5 - Comparação entre o aumento de temperatura calculado para o Caso Base e os valores de planta referentes aos dois primeiros termopares (T1 e T2)..... 72
4.6 - Comparação entre o perfil de concentração de hidrogênio na fase líquida e a condição de saturação (*Caso Base*) 73
4.7 - Perfis de concentração de hidrogênio na fase líquida para diferentes fatores de multiplicação (*fm*) aplicados à transferência de massa gás-líquido 80
4.8 - Perfis de concentração dos regentes na superfície catalítica 81
4.9 - Perfis de concentração de propeno no líquido para diferentes fatores de multiplicação (*fm*) aplicados à transferência de massa líquido-partícula do propeno 82
4.10 - Perfis de aumento de temperatura (Delta T) para diferentes fatores de multiplicação (*fm*) aplicados à transferência de massa líquido-partícula do propeno 84
4.11 - Perfis de concentração de propeno para diferentes pressões de operação 86

4.12 - Perfis de concentração de hidrogênio para diferentes pressões de operação 86
4.13 - Perfis de concentração de propeno no líquido para diferentes vazões de reciclo ($M_{reciclo}$)..... 88
4.14 - Perfis de concentração de propeno no líquido para uma mesma composição de alimentação e diferentes vazões de reciclo ($M_{reciclo}$) 88
4.15 - Perfis do aumento de temperatura para diferentes vazões de reciclo ($M_{reciclo}$)..... 89
4.16 - Perfis de concentração de hidrogênio no líquido para diferentes vazões de reciclo ($M_{reciclo}$)..... 90
4.17 - Perfis de concentração de propeno no líquido para diferentes composições da carga virgem e a razão entre os perfis de maior e menor concentração de propeno 91
4.18 - Perfis de aumento de temperatura para diferentes composições da carga 92
4.19 - Perfis de concentração de hidrogênio no líquido para diferentes composições da carga virgem 93
4.20 - Perfis de concentração de propeno no líquido para diferentes temperaturas de entrada (T_0)..... 94
4.21 - Perfis de aumento de temperatura para diferentes temperaturas de entrada (T_0)..... 96
4.22 - Variação do calor específico do líquido com a temperatura 96
4.23 - Perfis de concentração de hidrogênio no líquido para diferentes temperaturas de entrada (T_0)..... 97

LISTA DE TABELAS

1.1 - Principais produtos da COPESUL 2
2.1 - Resultados experimentais característicos dos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno (referentes ao Ensaio 6)..... 16
2.2 - Intervalo das variáveis utilizados nos experimentos e condição inicial 17
2.3 - Parâmetros cinéticos estimados 20
2.4 - Constantes de Solubilidade experimentais para o sistema binário hidrogênio/propano em função da temperatura 26
2.5 - Comparação entre a fração molar de equilíbrio do hidrogênio calculada pela Equação 2.18 e dados de planta referentes às análises de composição da saída do reator..... 28
3.1 - Exemplos de modelos para reatores *trickle-bed* propostos depois de 1995 37
3.2 - Coeficientes para o cálculo da viscosidade do líquido saturado 56
3.3 - Coeficientes para o cálculo do calor específico 57
3.4 - Coeficientes utilizados no cálculo da massa específica do líquido 58
3.5 - Coeficientes para o cálculo da pressão de vapor do propano 58
3.6 - Valores utilizados na obtenção do calor de reação 61
3.7 - Parâmetros físicos do leito e das partículas catalíticas 62
4.1 - Condições operacionais utilizadas na simulação do *Caso Base* 67
4.2 - Dados utilizados na avaliação do Módulo de Wagner das partículas catalíticas 76
4.3 - Comparação entre as concentrações de propeno no líquido na saída do leito *trickle* para diversos fatores de multiplicação (*fm*)..... 83
4.4 - Consumo de hidrogênio para distintas pressões de operação 85

4.5 - Consumo de hidrogênio para distintas vazões de reciclo 89
4.6 - Consumo de hidrogênio para distintas composições de carga virgem 93
4.7 - Consumo de hidrogênio para distintas temperaturas de entrada 97

NOTAÇÃO

a_i	área interfacial de transferência gás-líquido por volume de leito ($m^2_{\text{área interfacial}}/m^3_{\text{leito}}$).
a_p	superfície externa de catalisador por volume de leito ($m^2_{\text{cat}}/m^3_{\text{leito}}$).
$C_{0,i}$	concentração do componente "*i*" na carga do reator (kmol/m^3).
$C_{L,i}$	concentração do componente "*i*" no seio do líquido (kmol/m^3).
$C^*_{L,H2}$	concentração de equilíbrio do hidrogênio na fase líquida (kmol/m^3).
$C_{S,i}$	concentração do componente *"i"* na superfície do catalisador (kmol/m^3).
cp_j	calor específico do líquido referente à corrente *"j"* (kJ/(kg.K)).
$D_{L,i}$	coeficiente de difusividade do componente "*i*" no líquido (m^2/s).
$D_{eff,i}$	coeficiente de difusividade efetiva do componente "*i*" no líquido (m^2/s).
dp	diâmetro equivalente das partículas catalíticas (m).
$dp_{moído}$	diâmetro médio das partículas moídas (m).
E_a	energia de ativação aparente (kJ/kmol).
E_{ref}	energia de referência (10^4 kJ/kmol).
F_{carga}	vazão molar da alimentação do reator (carga do reator) (kmol/s).
F_{C3}	vazão molar da carga virgem (kmol/s).
F_{H2}	vazão molar de hidrogênio puro (kmol/s).
$F_{reciclo}$	vazão molar do reciclo (kmol/s).
g	aceleração gravitacional (m^2/s).
Ga_L	número de Galileo do líquido $\left(= \frac{\rho_L{}^2 . g . d_p{}^3}{\mu_L{}^2} \right)$.

$\overline{Ga}_L$	número de Galileo modificado do líquido $\left(= \frac{\rho_L{}^2 . g . d_p{}^3 . \varepsilon^3{}_{bed}}{\mu_L{}^2 . (1 - \varepsilon_{bed})^3} \right)$.
ΔH_R	calor de reação (kJ/kmol).
in	polegada (1 *in* = 2,54 cm).
k_0	fator pré-exponencial aparente da constante de velocidade da reação ($m^6/(kg_{cat}.kmol.s)$).
k_l	coeficiente de transferência de massa global gás-líquido (m/s).
$k_L a_1$	coeficiente de transferência de massa volumétrico gás-líquido para o hidrogênio (s^{-1}).
$k_{c,i}$	coeficiente de transferência de massa líquido-sólido para o componente *"i"* (m/s).
$k_c{}'_i$	coeficiente de transferência de massa líquido-sólido para o componente *"i"* referente a seção inundada do leito (m/s).
L_m	velocidade mássica superficial do líquido ($g/(cm^2.s)$).
M_j	vazão mássica da corrente *"j"* (kg/s).
$\overline{M}_i$	peso molar do componente *"i"* (kg/kmol).
m_{cat}	massa de catalisador para cada ensaio cinético (kg).
N	número total de medidas dos ensaios cinéticos.
NE	número de ensaios cinéticos.
N_{H2}	taxa específica de transferência de massa gás-líquido para o hidrogênio ($kmol/(m^3.s)$).
NM_{ij}	número de medidas da variável "*j*" no ensaio cinético "*i*".
NV_i	número de variáveis medidas no ensaio cinético "*i*".
P, P_{total}	pressão de operação do leito (bar).
P_{H2}	pressão parcial de hidrogênio (bar).
P_r	pressão reduzida (bar).
$P_{L,propano}$	pressão de vapor do propano puro (bar).
Q	taxa de remoção de calor (kJ/s).
(-ra)	taxa de reação ($kmol/(kg_{cat}.s)$).
R	constante universal (kJ/(kmol.K).

$(-R_A)$ taxa de reação na superfície da partícula (kmol/m^2_{cat}.s).

Re_L número de Reynolds do líquido $\left(= \frac{\rho_L \,.U_L.d_p}{\mu_L} \right)$.

$\overline{\mathrm{Re}}_L$ número de Reynolds modificado do líquido $\left(= \frac{\rho_L \,.U_L.d_p}{\mu_L.(1-\varepsilon_{bed})} \right)$.

RR razão de reciclo.

S constante de solubilidade (bar).

$Sc_{L,i}$ número de Schimdt do componente "i" $\left(= \frac{\mu_L}{\rho_L.D_{L,i}} \right)$.

T temperatura da reação (K).

$T0$ temperatura de entrada da carga total no leito (K).

Tm temperatura do reciclo total após a resfriamento (K).

$Tm1$ temperatura de R_1 (fração do reciclo) após resfriamento (K).

$Tout$ temperatura na saída do reator (K).

Tin temperatura da carga virgem (C_3), (K).

T_r temperatura reduzida (K).

T_{ref} temperatura de referência (K).

U_G , U_L velocidade superficial do gás e do líquido (m/s).

V_i volume molar do soluto "i" (cm^3/gmol).

V_L volume de líquido na carga dos ensaios cinéticos (m^3).

V_{carga} vazão volumétrica da alimentação do reator (m^3/s).

W fator de conversão de unidades usado para passar a taxa de (kmol/(kg_{cat}.s)) para (kmol/(m^2_{cat}.s)), (kg_{cat}/m^2_{cat}).

X parâmetro de associação (1 para ambos reagentes).

x_i fração molar do componente "i" na fase líquida.

x^*_{H2} fração molar de equilíbrio do hidrogênio presente na fase líquida.

z direção axial (m).

$\bar{z}_{ijk}$ valor medido "k" da variável "j" no ensaio cinético "i".

z_{ijk} valor predito (modelo) "k" da variável "j" no ensaio cinético "i".

Letras Gregas

θ	conjunto de parâmetros a ser estimado.
σ_{ijk}^2	variância da medida "*k*" da variável "*j*" no Ensaio "*i*".
η_{ce}	eficiência de cobertura das partículas (*wetting efficiency*).
ρ_L	massa específica do líquido (kg/m^3).
$\rho_{cat,moído}$	massa específica do catalisador moído (kg/m^3).
ε_{bed}	porosidade do leito.
ε_{pellet}	porosidade das partículas catalíticas.
μ_L	viscosidade da fase líquida (kg/(m.s)).
τ	tortuosidade.
σ	fator de constrição.
$\Phi_{esférica}$	módulo de Wagner para partículas esféricas.

1
INTRODUÇÃO

1.1 INTRODUÇÃO

O Pólo Petroquímico do Sul é um dos mais importantes centros petroquímicos do país, sendo responsável por aproximadamente 40% do eteno ofertado no Brasil. A Companhia Petroquímica do Sul, COPESUL, é a central de petroquímicos básicos do Pólo Petroquímico do Sul, única empresa de Primeira Geração deste Pólo, responsável pelo fornecimento de matérias-primas para as empresas de Segunda Geração ("*down-stream*").

A nafta (matéria-prima da COPESUL) é fornecida, via tubovias, pela REFAP (Refinaria Alberto Pasqualine). Dentro da COPESUL, a nafta é processada gerando insumos básicos, tais como: Eteno (principal produto), Propeno, Propano, Butadieno, Buteno-1, Tolueno, entre outros. Alguns produtos como gasolina, GLP, solvente C9 e MTBE (metil tércil butil éter) são diretamente destinados às indústrias de ponta (Terceira Geração), de onde são transformados em produtos finais para o consumo, como mostra a Figura 1.1.

A capacidade de produção anual dos principais produtos da COPESUL está disposta na Tabela 1.1. Através desta tabela percebe-se que o eteno é o principal produto, com uma capacidade que define a COPESUL como uma central de grande porte (o "porte" de uma central de petroquímicos básicos é referente à capacidade de produção de eteno).

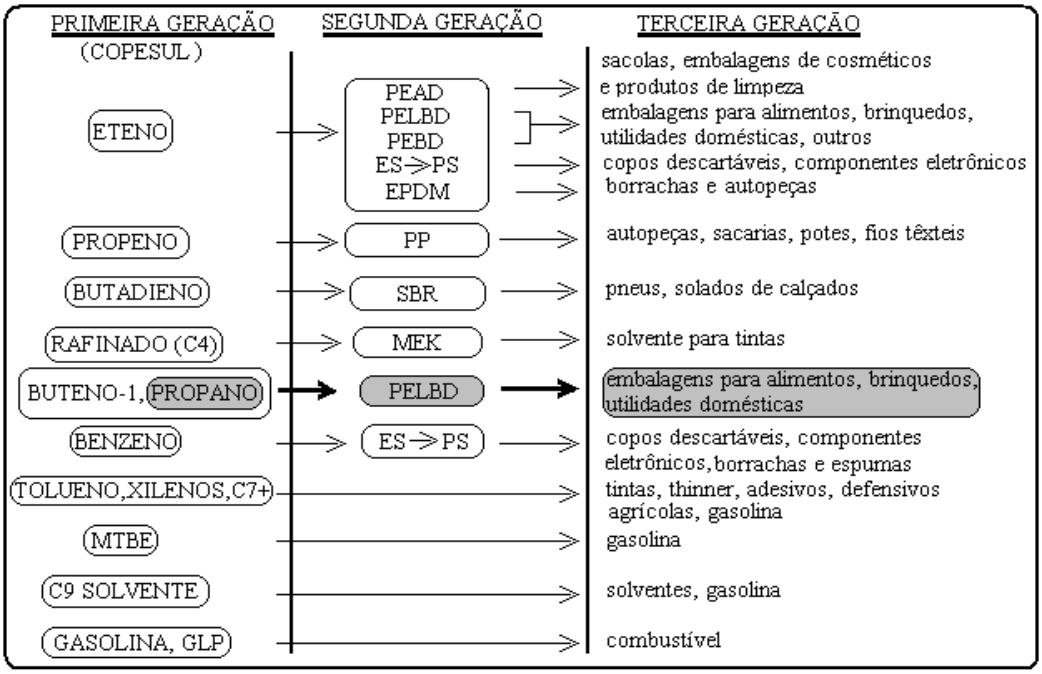

Figura 1.1: Principais produtos das empresas envolvidas na transformação da nafta em bens de consumo. Notação: PEAD = polietileno de alta densidade; PELBD = polietileno linear de baixa densidade; PEBD = polietileno de baixa densidade; ES = estireno; PS = poliestireno; PP = polipropileno; MEK = metil etil cetona; MTBE = metil tércil butil éter; SBR = borracha. Em destaque aparece a linha de transformação de interesse do presente trabalho.

Tabela 1.1: Principais produtos da COPESUL

PRODUTO	Capacidade de produção (mil toneladas/ano)
Eteno	1135
Propeno	581
Propano alta pureza*	16
Butadieno	105
MTBE (metil tércil butil éter)	115
Buteno-1	40
Benzeno	265
Tolueno	91
Xilenos	66
Outros petroquímicos	686
Total	3100

* Produto de interesse do presente trabalho

Fonte: dados da COPESUL referentes à capacidade da planta após a ampliação.

Os processos envolvidos na transformação e separação da nafta são bastante complexos, envolvendo distintas unidades e variadas condições de operação. A Figura 1.2 apresenta uma visão geral de como os petroquímicos básicos são obtidos dentro das unidades da COPESUL.

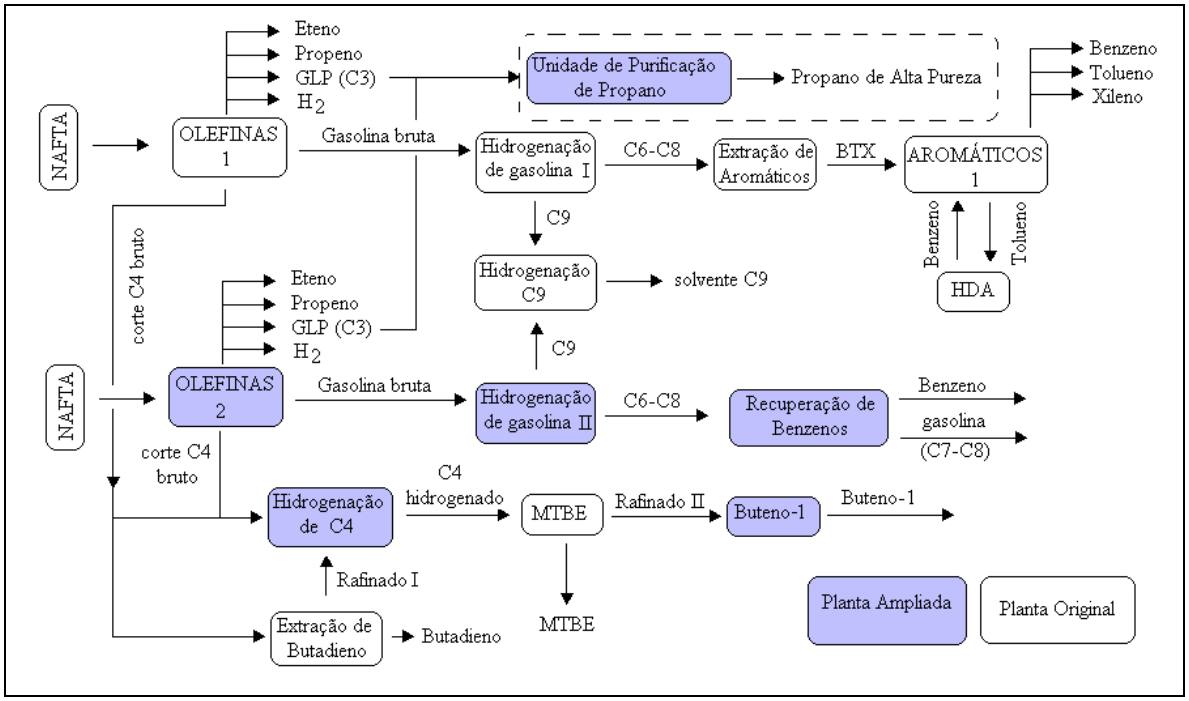

Figura 1.2: Fluxograma simplificado do processo da COPESUL

O presente trabalho tem como objetivo modelar e simular o Sistema de Hidrogenação de Propeno, uma das etapas da Unidade de Purificação de Propano (destacada pela linha tracejada na Figura 1.2), visando uma maior compreensão do processo o que permitirá o aperfeiçoamento e posterior estudo de melhoria das condições operacionais. Tal Unidade, que é responsável pela produção de propano de alta pureza, passa a ser apresentada mais detalhadamente.

1.2 UNIDADE DE PURIFICAÇÃO DE PROPANO

O objetivo desta Unidade é produzir propano de alta pureza, a partir de uma corrente contendo hidrocarbonetos C_3 e C_4. O propano produzido é utilizado pelas Indústrias de Segunda Geração na produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Uma visão global da unidade é apresentada na Figura 1.3.

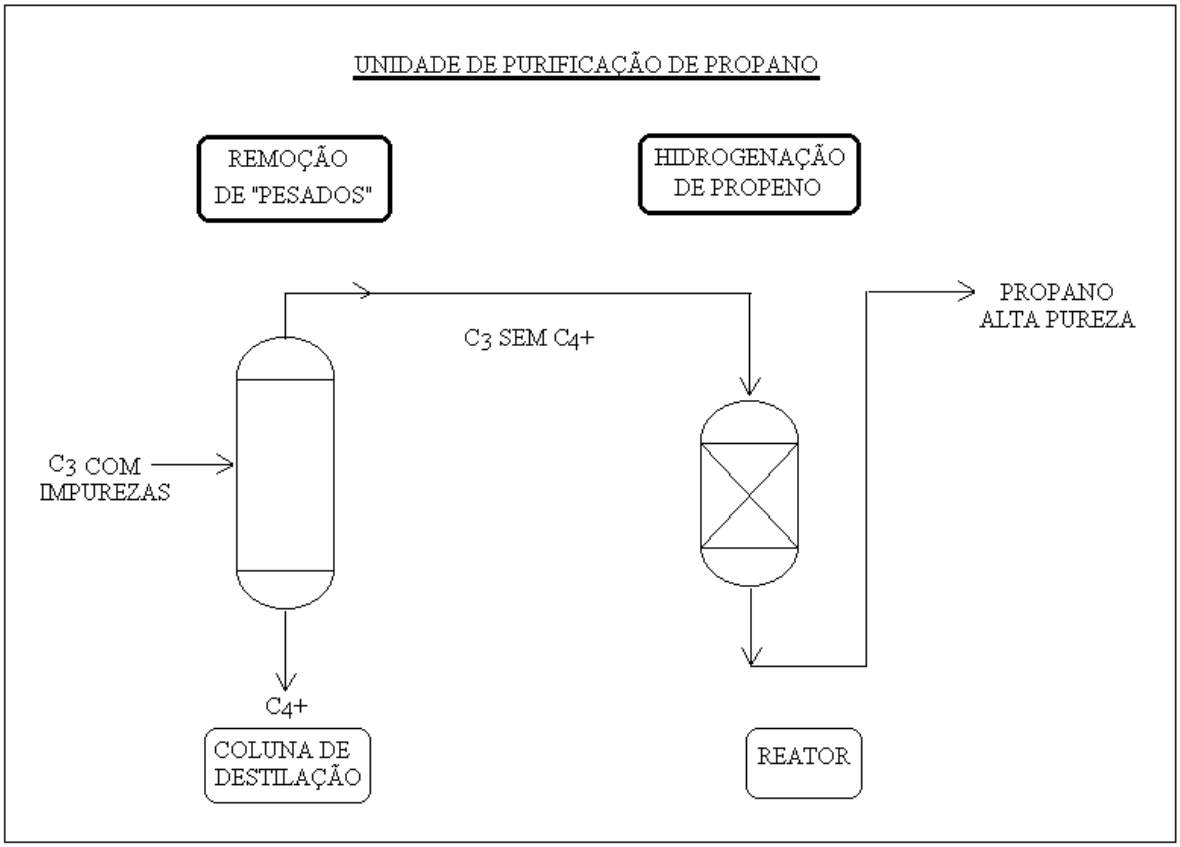

Figura 1.3: Visão global da Unidade de Purificação de Propano.

A alimentação da Unidade pode conter substâncias indesejadas na produção de PELBD, sendo necessário removê-las. Tais substâncias são:

1. C_4+, também denominados “pesados” (hidrocarbonetos com 4 carbonos ou mais);
2. propeno.

Em uma primeira etapa, a matéria-prima da Unidade passa por uma coluna de destilação onde são removidos hidrocarbonetos com quatro carbonos, ou mais, gerando uma corrente rica em C_3. Após a remoção dos “pesados”, efetua-se a eliminação do propeno, realizada através da hidrogenação do mesmo no Sistema de Hidrogenação de Propeno.

O presente trabalho tem como objetivo a modelagem e simulação do Processo de Hidrogenação de Propeno, que é a segunda etapa da Unidade de Purificação de Propano. A reação de hidrogenação de propeno ocorre em um reator heterogêneo, diferenciado dos demais reatores encontrados na prática industrial devido à existência de dois sistemas reacionais distintos em um mesmo leito. A Figura 1.4 apresenta um esquema simplificado do reator de hidrogenação.

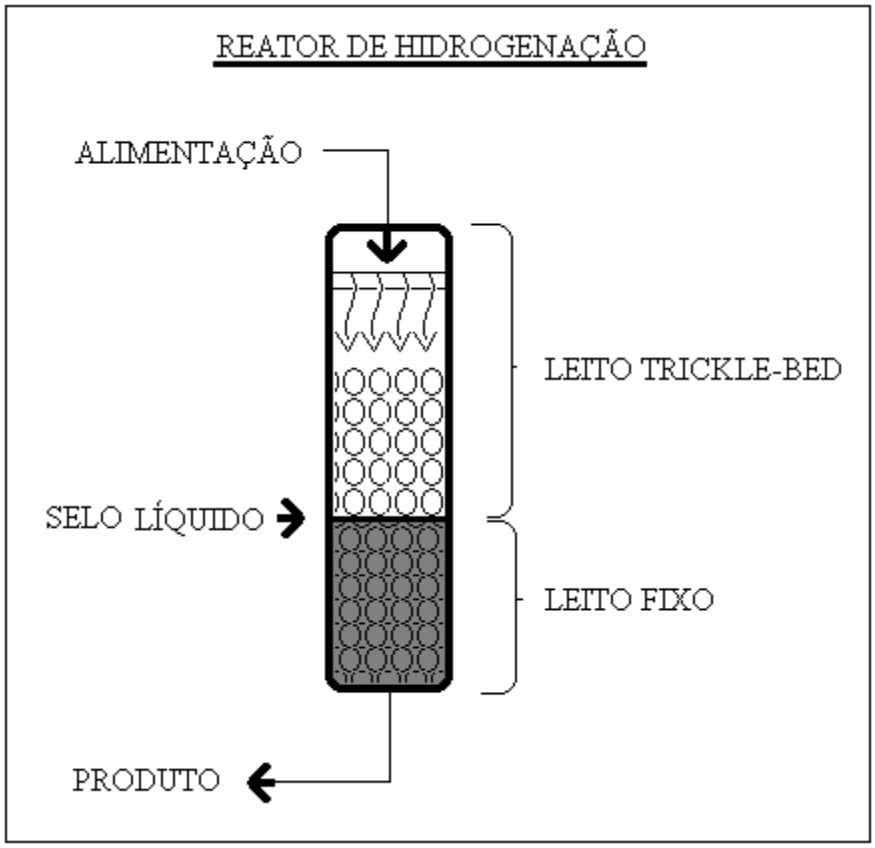

Figura 1.4: Esquema simplificado do reator de hidrogenação de propeno.

A porção superior é composta por três fases: o catalisador (sólido), a fase líquida (que escoa através do leito) e a fase gasosa (que permanece estagnada devido à existência de um selo líquido no interior do leito). Tal sistema reacional trifásico, é denominado reator *trickle-bed* (leito gotejante). Todavia, este reator *trickle-bed* é particular no seu modo de operação, pois a grande maioria destes reatores industriais opera com as fases líquida e gasosa escoando através do leito. A porção inferior é composta pelo catalisador e pela fase líquida, o que define um reator de leito fixo.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Além da presente introdução, este trabalho apresenta mais 4 capítulos. A obtenção da cinética da reação de hidrogenação de propeno, bem como as características

termodinâmicas deste sistema, contendo hidrocarbonetos leves e hidrogênio, são abordadas no Capítulo 2.

A modelagem do Sistema de Hidrogenação de Propeno é o tema do Capítulo 3, onde são apresentadas e discutidas todas as equações que compõem o modelo. Ainda neste capítulo é apresentada uma descrição do estado da arte sobre reatores *trickle-bed*. No Capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos, bem como uma discussão acerca da influência das principais variáveis do processo sobre o desempenho do sistema. Por último, no Capítulo 5, são apresentadas as principais conclusões obtidas nos capítulos anteriores, juntamente com sugestões para trabalhos futuros.

2

CINÉTICA E TERMODINÂMICA DO SISTEMA DE HIDROGENAÇÃO DE PROPENO

A primeira parte deste capítulo trata da determinação da cinética da reação de hidrogenação de propeno sobre o catalisador industrial de níquel/óxido de níquel. A cinética da reação foi determinada a partir do ajuste de uma expressão cinética do tipo potência, na qual considerou-se primeira ordem para a concentração do propeno e ordem zero para a concentração de hidrogênio. O ajuste da equação da taxa foi realizado usando-se os resultados obtidos experimentalmente em um reator de bancada, onde os experimentos foram conduzidos em condições próximas à prática industrial.

A segunda parte trata da caracterização termodinâmica da coexistência entre uma fase gasosa e da fase líquida, em um sistema composto por hidrocarbonetos leves e hidrogênio. As características operacionais do reator de hidrogenação permitiram que a determinação das condições de equilíbrio do hidrogênio fosse feita utilizando-se resultados experimentais obtidos na literatura, juntamente com uma abordagem matemática simplificada.

2.1 CINÉTICA DA HIDROGENAÇÃO DE PROPENO

Segundo HILL (1977), as reações catalíticas heterogêneas, envolvendo catalisadores sólidos porosos, ocorrem da seguinte maneira:

1. *transferência de massa dos reagentes do seio do fluido até a superfície externa das partículas catalíticas;*
2. *difusão dos reagentes da superfície catalítica para o interior da estrutura porosa do catalisador;*
3. *adsorção química de pelo menos um dos reagentes na superfície catalítica (sítios ativos);*
4. *reação na superfície catalítica (esta etapa pode envolver vários passos);*
5. *dessorção das espécies quimicamente adsorvidas na superfície catalítica;*
6. *difusão dos produtos do interior dos poros até o exterior da partícula;*
7. *transferência de massa dos produtos da superfície externa das partículas para o seio do fluido.*

As etapas 1, 2, 6 e 7 são processos físicos, sendo que as etapas 3, 4 e 5 são processos de natureza química. Para catalisadores maciços (não porosos), as etapas 2 e 6 podem ser desconsideradas. As etapas 1 e 7, referentes à transferência de massa das espécies químicas envolvidas, são fortemente dependentes das características de escoamento do fluido. Quando todas as etapas físicas e químicas são consideradas obtém-se a taxa global da reação.

Quando o objetivo é a obtenção da cinética intrínseca, as etapas de interesse são as de natureza química, sendo que as demais devem ser minimizadas. Portanto, as condições experimentais devem ser tais que a taxa observada seja devido, exclusivamente, à velocidade das etapas de transformação dos reagentes em produtos. Visando a minimização das etapas físicas, os experimentos cinéticos devem ser realizados sob agitação constante (redução da resistência à transferência de massa) e com o catalisador finamente moído (redução dos efeitos de difusão interna no interior da estrutura porosa).

A expressão cinética utilizada para representar uma reação pode apresentar formas de complexidade variável. Dentro deste conjunto de expressões, as mais complexas são as denominadas mecanísticas, cujo objetivo é representar detalhadamente todo o mecanismo

da reação. Uma equação deste tipo para a reação de hidrogenação de propeno, em fase líquida, não foi encontrada na literatura.

Expressões do tipo Langmuir-Hinshelwood (LH) e Eley-Rideal, juntamente com expressões cinéticas do tipo potência, são as mais utilizadas quando se tem como objetivo obter uma cinética capaz de predizer o desempenho de um reator industrial, em função das variáveis operacionais. Todavia, as expressões do tipo potência não incluem diretamente a interação das espécies químicas com a superfície catalítica (adsorção e dessorção de reagentes e produtos).

A literatura (SATTERFIELD, 1999) indica que em algumas reações catalíticas de hidrogenação de olefinas, como na hidrogenação de eteno sobre vários catalisadores, a taxa da reação atinge um máximo com o aumento da temperatura. Com o aumento da temperatura a constante cinética da reação aumenta, porém a concentração dos reagentes na superfície catalítica diminui devido à diminuição da taxa de adsorção dos mesmos (decorrente do aumento da temperatura), fazendo com que a taxa global observada diminua. Várias formas das expressões do tipo Langmuir-Hinshelwood podem representar este comportamento, sendo necessário, para tanto, que os efeitos térmicos sejam acomodados de maneira adequada dentro das constantes cinética e de adsorção.

As expressões do tipo Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal são apontadas pela literatura como sendo as mais indicadas para representação de hidrogenação de olefinas (THOMAS e THOMAS, 1967). O modelo Eley-Rideal (ou Langmuir-Rideal) está baseado em um mecanismo reacional simples, onde é pressuposto que a reação de hidrogenação ocorra entre um radical adsorvido quimicamente e uma molécula vindo diretamente do fluido ou adsorvida fisicamente. Já expressões do tipo LH consideram que ambas espécies envolvidas na reação estão adsorvidas quimicamente na superfície catalítica. A principal característica destes últimos modelos cinéticos, que os tornam mais adequados para a hidrogenação de olefinas, é a consideração explícita das interações entre os reagentes (ou pelo menos um deles) e a superfície catalítica. Nestas expressões cinéticas, cada espécie química é relacionada com uma constante específica de adsorção.

BOND (1964) apresentou um estudo abrangente acerca dos prováveis mecanismos existentes na hidrogenação heterogênea de olefinas. O mecanismo proposto pelo autor pressupõe que a transformação de uma olefina adsorvida em um hidrocarboneto saturado (parafina) ocorre principalmente em dois estágios principais. Em uma primeira etapa ocorre a adição de um átomo de hidrogênio na olefina adsorvida formando um intermediário relativamente estável ("*half-hydrogenated state"*). Em uma segunda etapa, o intermediário reage para formar o hidrocarboneto saturado que, devido à sua baixa reatividade, não ficaria adsorvido em quantidade significativa na superfície catalítica. Na Figura 2.1, um esquema simplificado da hidrogenação de eteno é utilizado para representar as principais etapas propostas por BOND (1964).

Em 1967, THOMAS e THOMAS apresentaram uma revisão sobre cinéticas e mecanismos de hidrogenação heterogênea de olefinas. A diversidade de expressões de taxa propostas e as diferenças marcantes entre as energias de ativação obtidas para uma mesma reação são ressaltadas pelos autores. Os autores ressaltam, ainda, que não se sabe ao certo qual mecanismo, se LH ou Eley-Rideal, opera durante o processo de hidrogenação. Para o caso do eteno, estudos cinéticos (TWIGG, 1950) indicam que a primeira etapa do mecanismo proposto por BOND (1964), formação do intermediário ("*half-hydrogenated state"*), segue o mecanismo de Eley-Rideal, onde o eteno adsorvido quimicamente reage com hidrogênio fisicamente adsorvido, sendo esta etapa a mais lenta e, portanto, determinante da velocidade da reação.

Entretanto, o exemplo do eteno não é uma regra, pois a etapa mais lenta (controle da reação) pode variar muito, dependendo de qual olefina está envolvida. De fato, dependendo da olefina em questão (tamanho da cadeia carbônica), as etapas apresentadas por BOND (1964) podem variar muito, uma vez que quanto maior o tamanho da cadeia carbônica, maiores serão as possibilidades de mecanismos no processo de hidrogenação.

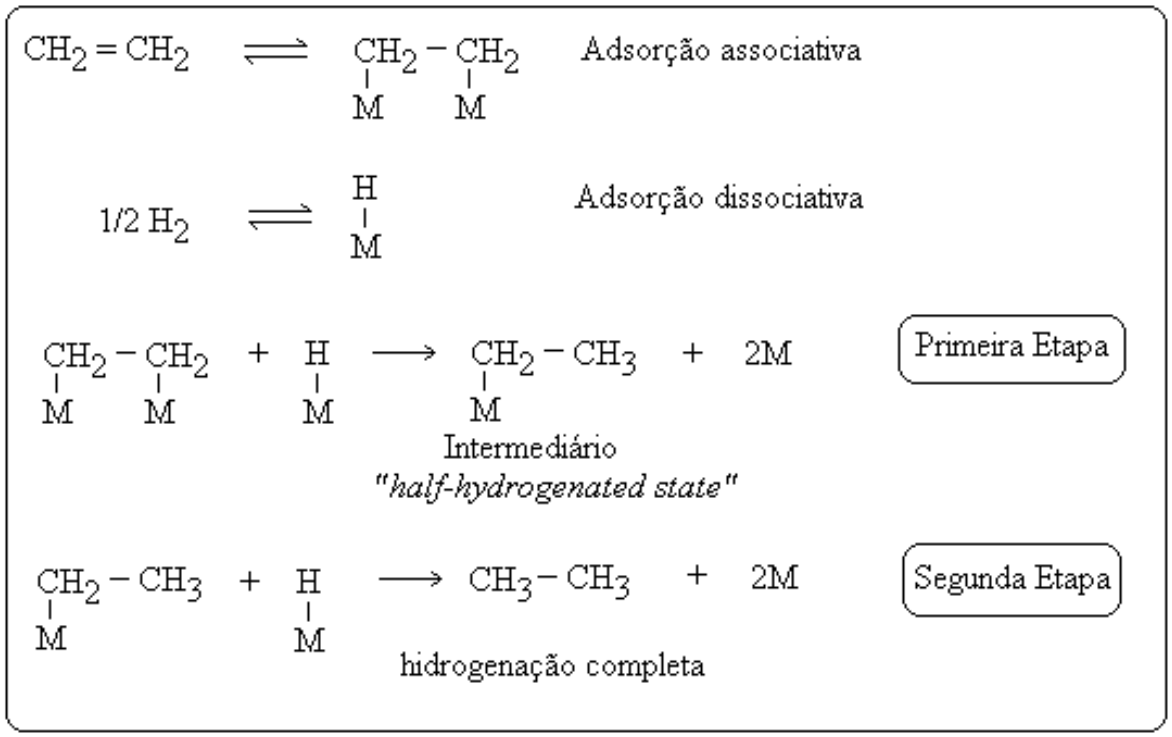

Figura 2.1: Esquema simplificado da hidrogenação catalítica de eteno, em fase gasosa, segundo o mecanismo proposto por BOND (1964). (M = sítio catalítico)

Uma idéia das possíveis variações pode ser obtida se for considerado o caso da hidrogenação do propeno que, devido à sua estrutura com três carbonos (apenas um carbono a mais que o eteno), pode apresentar várias formas intermediárias distintas durante o processo de hidrogenação. JOHN et al. (1976) utilizou a reação de deuteração para estudar a influência do catalisador sobre a estrutura intermediária do propeno. No seu estudo, vários óxidos metálicos foram utilizados e os resultados obtidos (Figura 2.2) demonstram que, dependendo do óxido empregado, o propeno pode apresentar várias formas intermediárias, sendo que alguns óxidos (como o Al_2O_3) podem apresentar mais de uma forma.

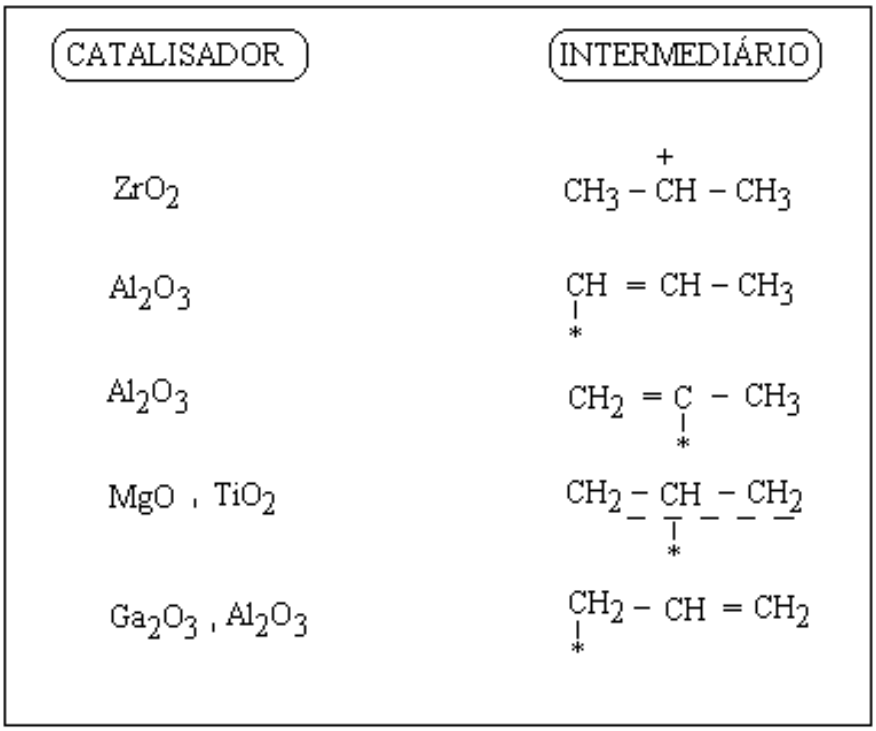

Figura 2.2: Intermediários da reação de deuteração de propeno sobre alguns óxidos metálicos apresentados por JOHN et al. (1976).

Como pode ser visto, a determinação do mecanismo da reação de hidrogenação de propeno em fase líquida é uma tarefa complexa, estando fora dos objetivos deste trabalho executá-la. Assim sendo, optou-se por realizar experimentos que permitissem determinar uma expressão simplificada para a taxa de reação, válida para as condições de operação do reator a ser modelado. Desta forma, a equação de taxa desenvolvida não espelha uma proposta de mecanismo sendo, portanto, apenas uma equação adequada ao problema em questão.

Como resultado desta abordagem, a cinética da reação de hidrogenação de propeno foi representada por uma expressão do tipo potência de primeira ordem em relação a concentração do propeno e ordem zero para a concentração do hidrogênio (reagente gasoso). Esta representação simplificada da taxa de reação foi possível devido às características operacionais do reator de hidrogenação - que são responsáveis pelo excesso do reagente gasoso (hidrogênio) na fase líquida - e porque tal representação é restrita para um intervalo determinado de temperatura ($30<T<60\ ^0C$).

Como discutido anteriormente, uma representação menos simplificada da taxa de reação provavelmente seria obtida através de uma expressão do tipo Langmuir-Hinshelwood, uma vez que as mesmas consideram explicitamente as interações entre os reagentes (ou pelo menos um deles) com a superfície catalítica. Todavia, como conseqüência desta maior complexidade, tais expressões apresentam uma quantidade maior de constantes, de tal forma que o ajuste destas equações necessita de um estudo cinético experimental mais amplo do que o necessário para ajustar uma equação do tipo potência (menor número de constantes).

2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os experimentos cinéticos foram desenvolvidos na CIENTEC (Fundação de Ciência e Tecnologia) sob orientação do Prof. Dr. Carlos Alberto Krahl. O objetivo dos ensaios foi obter dados referentes à hidrogenação do propeno, que possibilitassem desenvolver uma expressão que fosse capaz de representar a velocidade da reação de hidrogenação de propeno, em fase líquida, em condições próximas às utilizadas na prática industrial. Os experimentos realizados não tinham como objetivo determinar algum aspecto referente ao mecanismo reacional, como anteriormente discutido.

2.2.1 Equipamentos Experimentais

O reator utilizado no estudo cinético operava de forma semi-contínua. Neste reator, que pode ser visto na Figura 2.3, o controle de temperatura era feito através da troca térmica efetuada pela base, que repousava sobre uma placa de aquecimento com controle de potência. O reator não era provido de isolamento térmico. A placa de aquecimento era, também, responsável pela agitação magnética no interior do reator. O controle de pressão era realizado pela admissão de hidrogênio pressurizado (controle manual da válvula), senda a temperatura monitorada por um termopar do tipo J.

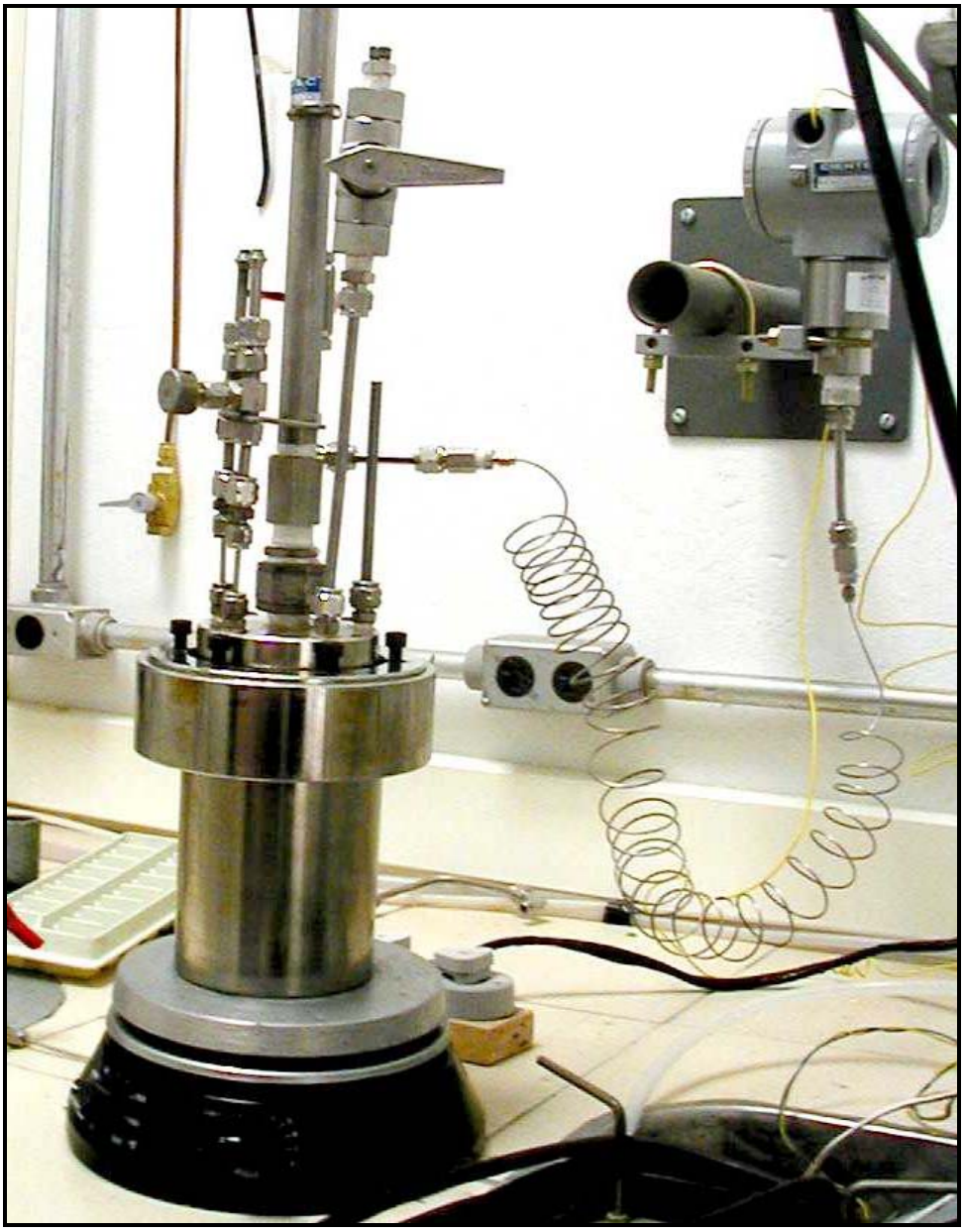

Figura 2.3: Reator semi-contínuo utilizado nos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno.

2.2.2 Ensaios Cinéticos

Os ensaios cinéticos foram realizados de acordo com etapas descritas a seguir:

1. *Preparação do catalisador*. O catalisador empregado nos experimentos foi o níquel/óxido de níquel (catalisador industrial). Primeiramente o catalisador era finamente moído e peneirado, obtendo-se partículas com diâmetro médio de 0,0083 mm. O procedimento de moagem visa minimizar os fenômenos de difusão dos

reagentes no interior do catalisador. Após a moagem, o catalisador era introduzido no reator (aproximadamente 0,1g por experimento), previamente purgado com hidrogênio pressurizado (10 bar), com o objetivo de eliminar o ar existente em seu interior. Dentro do reator, o catalisador passava por um processo de ativação através da redução com hidrogênio. Em tal processo, o catalisador era submetido a passagem de um fluxo de hidrogênio que variava de 50-100 ml/min, sendo que a temperatura do sistema era elevada, durante seis horas, de 35 até 250 ^{0}C. Depois de atingida a temperatura final (250 ^{0}C), o sistema era mantido por mais dez horas nesta condição sob fluxo de hidrogênio.

2. *Admissão dos reagentes*. Após o processo de ativação do catalisador, o sistema era deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente. Depois o reator era submetido a vácuo para eliminação do hidrogênio. O maior cuidado, na etapa de admissão dos reagentes, era evitar a entrada de ar, pois o oxigênio promove a desativação do catalisador. Depois da retirada do hidrogênio, era admitida a carga no reator, que consistia em uma mistura de propano e propeno (em torno 300g, com aproximadamente 1% de propeno). O sistema, mediante agitação magnética, era aquecido gradualmente até atingir a temperatura de operação e iniciava-se a reação através da admissão do hidrogênio pressurizado. A agitação visa a redução dos fenômenos de transferência de massa dos reagentes do seio do líquido para a superfície catalítica.

3. *Desenvolvimento da reação e coleta de dados*. Após o início da admissão do hidrogênio, um tempo de 2 a 3 minutos era esperado antes que a primeira amostra fosse retirada. Tal tempo de espera visava permitir a dissolução do hidrogênio na fase líquida. Após a primeira coleta, eram retiradas amostras sucessivas em intervalos de aproximadamente 10 minutos, sendo que os mesmos eram maiores no final da reação. Cada amostra continha, em média, 20 ml de solução. Medidas de pressão e temperatura eram feitas durante os experimentos constituindo-se, assim, os respectivos perfis em função do tempo (a temperatura foi monitorada através de um termopar do tipo J). As amostras, quando retiradas do sistema reacional, eram admitidas num cilindro, onde eram expandidas até se transformarem totalmente em gás. Já na forma gasosa, quantidades de 500 ml eram coletadas numa seringa especial a partir eram injetadas amostras (1 ml) nos cromatógrafos. As análises cromatográficas dos hidrocarbonetos

foram feitas num cromatógrafo HP 5890 utilizando uma coluna Carbovax com KCl. O conteúdo de hidrogênio das amostras foi avaliado em um cromatógrafo Varian 3400, utilizando nitrogênio como gás de arraste, e comparado as áreas dos picos com as de um padrão contendo 2% em mol de hidrogênio.

Cada ensaio gerava, então, informações referentes às frações molares dos reagentes (hidrogênio e propeno), bem como os perfis de temperatura e pressão ao longo da reação. Um resultado típico do procedimento experimental pode ser visto na Tabela 2.1, sendo que os demais resultados, referentes ao restante dos experimentos, estão dispostos no Apêndice A. A Tabela 2.2 apresenta os intervalos de operação dos ensaios realizados, bem como a condição inicial de cada ensaio.

Tabela 2.1: Resultados experimentais característicos dos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno (referentes ao Ensaio 6).

Tempo (s)	Fração Molar (x_i)		Temperatura (^oC)	Pressão (bar)
	propeno	hidrogênio		
0	0,0124	0,0123	50	28,953
150			50	28,493
300			50	28,313
600	0,0060	0,0100	50	28,233
780			50	27,523
960			49	27,563
1140			49	27,673
1500	0,0010	0,0111	49	27,903
1800			49	27,563
2100			50	28,023
2400	0,0001	0,0111	50	28,123
Volume da carga (V_L, m^3)		$0{,}631 \times 10^{-3}$		
Concentração total inicial (Ct_0, $kmol/m^3$)		11,14		
Massa de catalisador (m_{cat}, kg)		$0{,}1197 \times 10^{-3}$		

Tabela 2.2: Intervalo das variáveis utilizados nos experimentos e condição inicial.

Ensaio	Temperatura (^0C)		Pressão (*bar*)		$x_{propeno}$	x_{H2}	
	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Inicial	Mín.	Máx.
1	48	51	29,6	31,7	0,0134	0,0166	0,0204
2	49	55	27,9	29,9	0,0151	0,0065	0,0088
3	50	54	29,1	31,2	0,0168	0,0109	0,0127
4	50	57	27,8	31,2	0,0157	0,0087	0,0155
5	50	54	28,6	30,9	0,0084	0,0110	0,0263
6	49	50	27,5	28,9	0,0124	0,0100	0,0123
7	50	56	27,7	29,3	0,0177	0,0100	0,0162
8	49	56	26,0	26,8	0,0062	0,0104	0,0147
9	30	32	26,7	28,2	0,0052	0,0066	0,0200
10	36	38	22,0	23,4	0,0074	0,0068	0,0144

2.3 MODELO CINÉTICO DA HIDROGENAÇÃO DE PROPENO

Os dados experimentais foram utilizados para ajustar uma equação cinética do tipo potência de primeira ordem em relação ao propeno e ordem zero em relação ao hidrogênio. Tal abordagem resultou na seguinte equação cinética:

$$(-ra) = k.C_{C3} \tag{2.1}$$

Para considerar a influência da temperatura sobre a constante cinética foi utilizada a equações de Arrhenius:

$$k = k_0.\exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right) \tag{2.2}$$

Substituindo a Equação 2.2 na Equação 2.1, chega-se à forma final da equação cinética considerada para a hidrogenação de propeno:

$$(-ra) = k_0 . \exp\left(\frac{-E_a}{R.T}\right).C_{C3} \tag{2.3}$$

onde:

(-ra) - taxa de reação, (kmol/(kg_{cat}.s))

R - constante universal, (kJ/(kmol.K)

T - temperatura da reação, (K)

C_{C3} - concentração de propeno, (kmol/m^3)

E_a - energia de ativação aparente, (kJ/kmol)

k_0 - fator pré-exponencial aparente da constante de velocidade da reação, (m^3/(kg_{ca}.s))

2.3.1 Estimação dos Parâmetros do Modelo Cinético

Para possibilitar o ajuste dos parâmetros foi elaborado um modelo para o reator experimental de maneira que as variáveis medidas pudessem ser relacionadas com os parâmetros da Equação 2.3. Deste modo, considerando que o volume de solução retirado pelas amostras fosse pequeno quando comparado ao volume total da carga ($V_L \approx$ constante), foi realizado um balanço de massa para o propeno na fase líquida, definido como:

$$\frac{d(C_{C3})}{dt} = (ra).\left(\frac{m_{cat}}{V_L}\right) \tag{2.4}$$

onde:

m_{cat} - é a massa de catalisador para cada ensaio, (kg)

V_L - é o volume de líquido na carga de cada ensaio, (m^3)

A solução das Equações 2.3 e 2.4, dadas as condições iniciais e as medidas de temperatura, fornece os valores preditos pelo modelo para a concentração de propeno na fase líquida. Visando diminuir a correlação existente entre os parâmetros e também deixá-los com ordens de grandeza similares, os mesmos foram submetidos às seguintes mudanças de variáveis:

$$\overline{E}_a = \frac{E_a}{E_{ref}} \tag{2.5}$$

$$\overline{k}_0 = \frac{k_0}{k_{ref}} \tag{2.6}$$

onde:

k_{ref} - constante de referência (6e-5 $m^3/(kg_{ca}.s)$).

E_{ref} - energia de referência (2e4 kJ/kmol).

O método utilizado para o ajuste dos parâmetros foi o da máxima verossimilhança, implementado no simulador gPROMS v2.0 (PANTELIDES, 1996), cuja função objetivo é dada pela expressão que segue:

$$\Phi = \frac{N}{2}\ln(2\pi) + \frac{1}{2}\min_{\theta}\left\{\sum_{i=1}^{NE}\sum_{j=1}^{NVi}\sum_{k=1}^{NMij}\left[\ln(\sigma_{ijk}^2) + \frac{\left(\overline{z}_{ijk} - z_{ijk}\right)^2}{\sigma_{ijk}^2}\right]\right\} \tag{2.7}$$

onde:

N - número total de medidas em todos os Ensaios

NE - número de Ensaios

NV_i - número de variáveis medidas no Ensaio "i"

NM_{ij} - número de medidas da variável "j" no Ensaio "i"

θ - é o conjunto de parâmetros a ser estimado

σ_{ijk}^2 - variância da medida "k" da variável "j" no Ensaio "i"

$\overline{z}_{ijk}$ - valor medido "k" da variável "j" no Ensaio "i"

z_{ijk} - valor predito (modelo) "k" da variável "j" no Ensaio "i"

sendo que os valores medidos e preditos referem-se à concentração de propeno (C_{C3}).

2.3.2 Resultados e Discussão da Estimativa de Parâmetros Cinéticos

Os valores estimados dos parâmetros cinéticos obtidos através da utilização dos dados experimentais, bem como os respectivos desvios padrões e a correlação entre os parâmetros estão dispostos na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Parâmetros cinéticos estimados.

Parâmetro	k_0 ($m^3/(kg_{cat}.s)$)	E_a (kJ/kmol)
Valor Estimado	1,773e-5	-21382,36
Desvio Padrão	7,48e-5	10917,97
Correlação	0,999	

Embora uma quantidade reduzida de dados experimentais tenha sido utilizada no ajuste dos parâmetros cinéticos, pode-se considerar que a equação cinética obtida é capaz de predizer de maneira aceitável o comportamento da reação de hidrogenação em condições próximas às encontradas na indústria. De fato, pela análise das Figuras 2.4 e 2.5 pode-se concluir que, mesmo para temperaturas distintas, a equação cinética consegue predizer adequadamente o comportamento da reação (as demais curvas comparativas estão dispostas no Apêndice A). Entretanto, a validade da mesma restringe-se ao intervalo de temperatura entre $30<T<60\ ^0C$, com a reação ocorrendo em fase líquida sobre o catalisador de níquel/óxido de níquel.

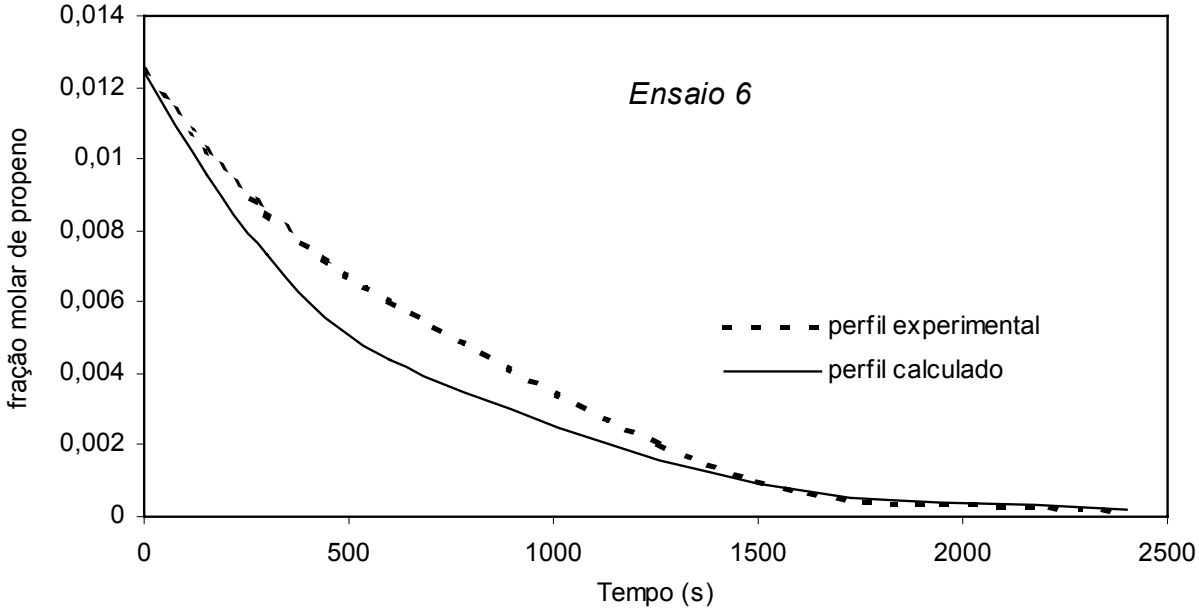

Figura 2.4: Comparação entre o perfil experimental e o perfil calculado através da cinética ajustada para o *Ensaio 6* ($T_{média}$= 50 ^{0}C e $P_{média}$ = *28,03* bar).

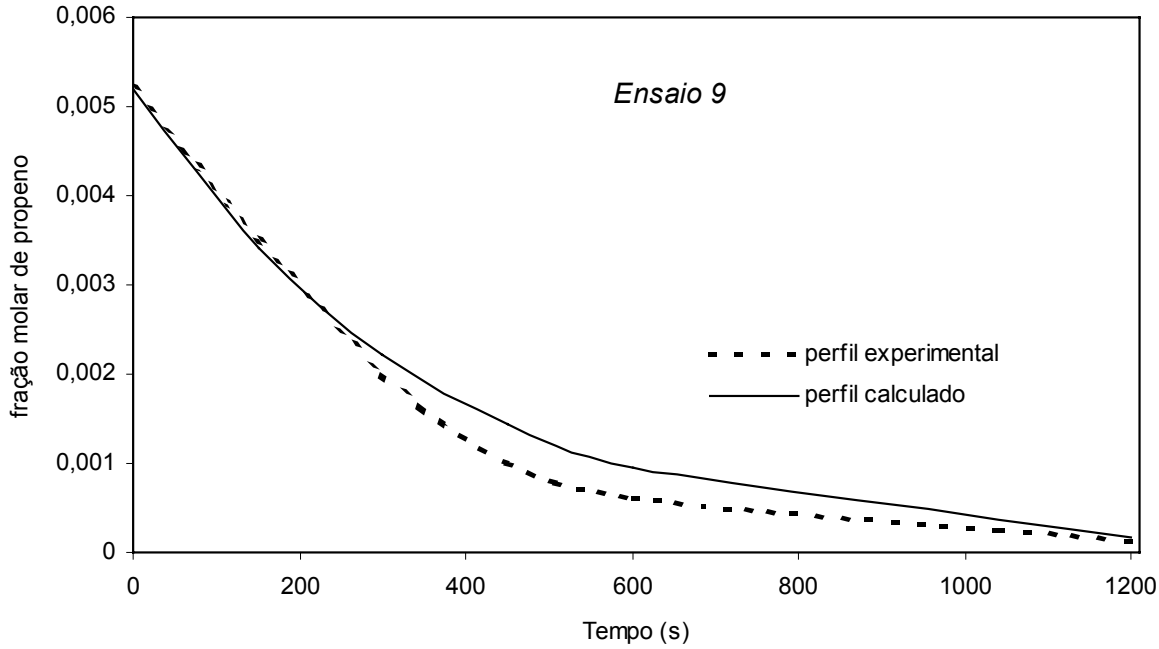

Figura 2.5: Comparação entre o perfil experimental e o perfil calculado através da cinética ajustada para o *Ensaio 9* ($T_{média}$= 30 ^{0}C e $P_{média}$ = *27,83* bar).

Foi observado durante o desenvolvimento dos experimentos, que a velocidade da reação diminuía com o aumento da temperatura. Este comportamento, como mencionado anteriormente, pode ocorrer na hidrogenação heterogênea de algumas olefinas, sendo a

hidrogenação de eteno o exemplo mais comum (SATTERFIELD, 1999). Tal comportamento é característico da equação cinética obtida, podendo ser observado na Figura 2.6. Nesta figura são apresentados diferentes perfis de concentração de propeno obtidos a partir das mesmas condições iniciais de concentração dos reagentes, porém com temperaturas distintas.

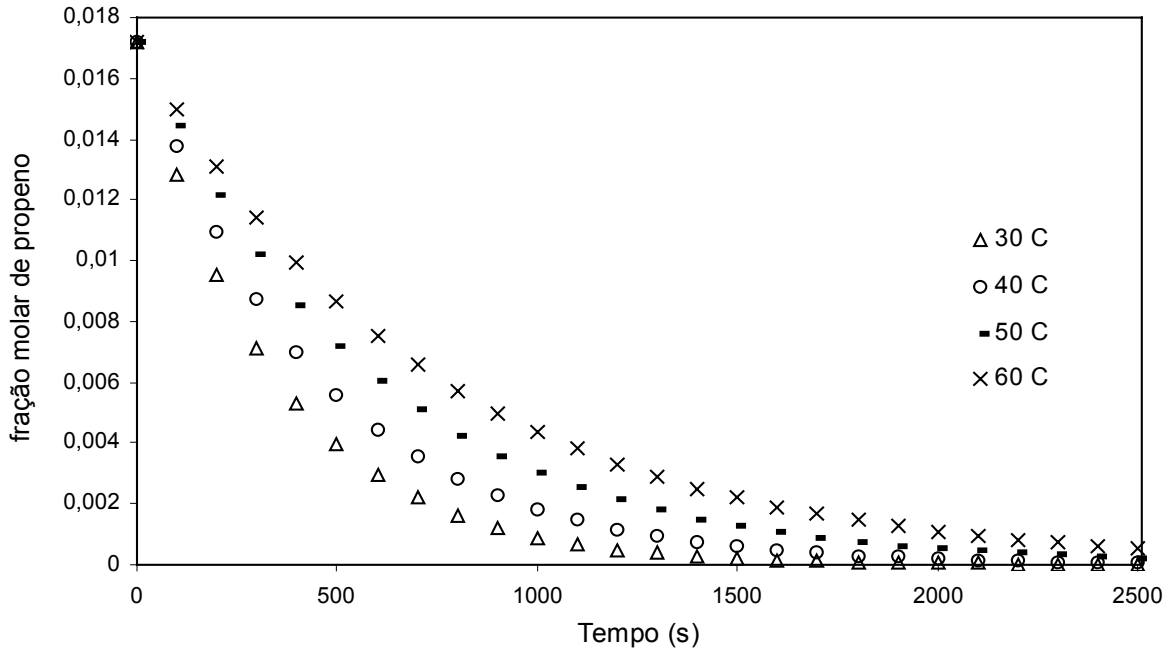

Figura 2.6: Comportamento da equação cinética para diferentes temperaturas (30, 40, 50 e 60 ^{0}C), considerando uma fração molar inicial de propeno de 0,0172 e uma fração molar de hidrogênio constante de 0,0123.

2.4 TERMODINÂMICA DO SISTEMA DE HIDROGENAÇÃO DE PROPENO

No reator industrial de hidrogenação de propeno estão presentes 3 fases: a fase sólida, constituída pelo catalisador; a fase líquida, que escoa sobre as partículas catalíticas contendo reagentes e produto; e a fase gasosa que se apresenta estagnada dentro do leito, contendo, também, reagentes e produto. O ponto de interesse desta discussão é a coexistência das fases líquida e gasosa dentro do leito.

A fase gasosa é responsável pelo fornecimento do reagente gasoso, neste caso o hidrogênio, para o meio reativo (fase líquida). O fornecimento do hidrogênio se dá através da transferência de massa entre as fases, sendo que a força motriz desta transferência pode ser definida como a diferença entre a concentração de equilíbrio nas condições de operação e a concentração no seio do líquido. Assim, a transferência de massa gás-líquido do hidrogênio pode ser representada da seguinte maneira:

$$N_{H2} = k_l a_i .\left(C^*_{L,H2} - C_{L,H2}\right) \tag{2.8}$$

onde:

N_{H2} - é a taxa específica de transferência de massa gás-líquido para o hidrogênio (kmol/(m^3.s))

k_l - é o coeficiente de transferência de massa global gás-líquido (discutido no Capítulo 3), (m/s)

a_i - é a área interfacial de transferência por volume de leito, ($m^2_{\text{área interfacial}}/m^3_{\text{leito}}$)

$C^*_{L,H2}$ - é a concentração de equilíbrio do hidrogênio na fase líquida, (kmol/m^3)

$C_{L,H2}$ - é a concentração do hidrogênio no seio do líquido, (kmol/m^3)

Considerando que a transferência de hidrogênio entre as fases influencia diretamente na quantidade disponível deste reagente para a reação, pode-se concluir que a

determinação adequada da taxa de transferência é uma importante etapa da modelagem do sistema. Como resultado, a concentração de equilíbrio do hidrogênio ($C^*_{l,H2}$) torna-se uma variável fundamental para a modelagem do reator.

Uma determinação rigorosa desta variável pode ser obtida através do cálculo de equilíbrio das fases, utilizando para tanto uma equação de estado apropriada para este conjunto de componentes (hidrocarbonetos leves e hidrogênio). A composição de equilíbrio das fases é uma função do comprimento do leito, uma vez que, devido ao desenvolvimento da reação, temperatura e composição variam ao longo do reator. Desta maneira, o cálculo de equilíbrio das fases deve ser efetuado ao longo de toda a direção axial. Supondo que a mesma fosse discretizada em "*n*" intervalos, seria necessário, então, calcular o equilíbrio das fases "*n*" vezes, de maneira a incorporar as variações de composição e temperatura de cada intervalo. Tal procedimento acarreta em um esforço computacional elevado, podendo inclusive deixar o modelo numericamente mais instável, dificultando a convergência do mesmo.

Diante desta realidade, buscou-se uma forma alternativa de determinar a concentração de equilíbrio do hidrogênio. Então, baseado em características operacionais do leito e utilizando dados experimentais acerca do equilíbrio da mistura hidrogênio-propano foi desenvolvida uma abordagem menos rigorosa que, como demonstrado adiante, atingiu o objetivo desejado.

2.4.1 Modelagem Termodinâmica: Cálculo da Concentração de Equilíbrio do H_2

Uma descrição detalhada das características operacionais do reator é apresentada no capitulo 3. Entretanto, algumas das mesmas foram utilizadas na fundamentação de hipóteses da modelagem termodinâmica sendo pertinente, portanto, antecipá-las:

i. o reator de hidrogenação opera com uma elevada razão de reciclo, resultando numa alta concentração de propano em toda a extensão do leito ($x_{propano}$>0,98 na alimentação do reator);
ii. o controle de pressão do leito é feito através da admissão de hidrogênio puro.

Pela análise das características apresentadas pode-se perceber que as fases são constituídas basicamente por hidrogênio e propano. Desta forma assumiu-se as seguintes hipóteses:

1. *A pressão total do sistema é a soma das pressões parciais de propano e de hidrogênio.*

$$P_{total} = P_{propano} + P_{H2} \tag{2.9}$$

Tal hipótese é pertinente uma vez que, devido ao elevado reciclo, o reator é alimentado com uma concentração bastante reduzida de propeno (<0,5%). Sendo que, dentro do leito, tal concentração diminui rapidamente devido à reação. Assim sendo, é natural imaginar que a pressão exercida pelo propeno seja negligenciável quando comparada às demais.

2. *A pressão parcial do propano é aproximada pela pressão de vapor do componente puro.*

$$P_{propano} \approx P_{L,propano}(T) \tag{2.10}$$

Esta aproximação é razoável se for considerada a alta concentração de propano em toda extensão do leito. Desta maneira, substituindo a Equação 2.10 na Equação 2.9, é possível determinar a pressão parcial do hidrogênio em função da temperatura e da pressão de operação:

$$P_{H2}(T,P) = P_{total} - P_{L,propano}(T) \tag{2.11}$$

onde:

P_{total} - é a pressão de operação do leito (variável fixa de operação), (bar)

P_{H2} - é a pressão parcial de hidrogênio, (bar)

$P_{L,propano}$ - é a pressão de vapor do propano puro (função de T), (bar)

No equilíbrio líquido-vapor de sistemas binários, tais como hidrogênio-hidrocarbonetos, a composição do componente leve (hidrogênio) na fase líquida pode ser representada como a solubilidade do gás no líquido. A solubilidade do hidrogênio em propano foi medida experimentalmente por BURRIS et al. (1953). Através destes resultados experimentais, foi possível estabelecer uma relação entre a concentração de hidrogênio na fase líquida e sua pressão parcial:

$$x^*_{H2} = \frac{P_{H2}}{S} \tag{2.12}$$

onde:

x^*_{H2} - fração molar de equilíbrio do hidrogênio presente na fase líquida

S - constante de solubilidade (bar)

P_{H2} - pressão parcial do hidrogênio (bar), dada pela Equação 2.11

Na Tabela 2.4 estão dispostos valores da constante de solubilidade em cada temperatura dada, oriundos do trabalho de BURRIS et al. (1953). O logaritmo natural da constante de solubilidade foi correlacionado com o inverso da temperatura através da equação $\ln(S) = 1849{,}2.\left(\frac{1}{T}\right) + 0{,}6324$, cujo coeficiente de regressão (R^2) é 0,9998.

Tabela 2.4: Constantes de Solubilidade experimentais para o sistema binário hidrogênio/propano em função da temperatura

S (bar)	*T* (K)
310,45	362
795,53	306
1207,31	286

Utilizando o reta obtida e as Equações 2.11 e 2.12 pode-se chegar a expressão final desenvolvida para a determinação da concentração de equilíbrio do hidrogênio no sistema de hidrogenação de propeno:

$$x^*_{H2} = \frac{P_{total} - P_{L,propano}(T)}{1{,}882.\exp\left(1849{,}2\,\frac{1}{T}\right)} \tag{2.13}$$

onde:

x^*_{H2} - fração molar de equilíbrio do hidrogênio (função da temperatura e da pressão de operação)

P_{total} - é a pressão de operação do leito (variável fixa de operação), (bar)

$P_{L,propano}$ - é a pressão de vapor do propano puro (função da temperatura), dada por uma expressão apresentada no Capítulo 3, (bar)

A Figura 2.7 representa a influência da pressão e da temperatura sobre a fração molar de equilíbrio do hidrogênio, dada pela Equação 2.13. Nesta figura percebe-se que a fração molar de equilíbrio aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura de operação.

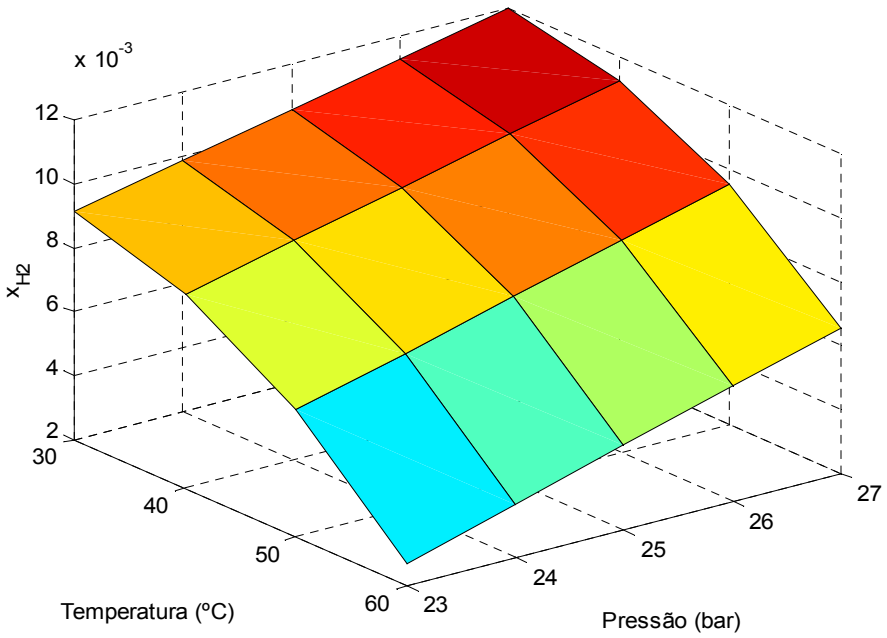

Figura 2.7: Influência da temperatura e da pressão de operação sobre a fração molar de equilíbrio de hidrogênio. ($30<T<60$ ^{0}C e $23<P<27$ bar)

2.4.2 Resultados e Discussão sobre o Modelo Termodinâmico

A Equação 2.13 foi desenvolvida visando representar a concentração de equilíbrio do hidrogênio sem que fosse necessário, para tanto, tornar o modelo mais complexo (realização de cálculo de equilíbrio das fases). As simplificações utilizadas foram pertinentes devido às características do reator de hidrogenação. Tais características, como a elevada concentração de propano e o controle de pressão através da admissão de hidrogênio, propiciaram que o comportamento termodinâmico do sistema fosse avaliado através de dados experimentais de equilíbrio do sistema binário hidrogênio-propano.

A Tabela 2.5 apresenta uma comparação entre a fração molar de equilíbrio do hidrogênio calculada pela Equação 2.13 e os dados de planta referentes à composição da saída do reator. Esta comparação é possível porque o hidrogênio está na condição de saturação na saída do reator (conforme discutido no Capítulo 4). Tal fato se deve às distintas velocidades de transferência de massa entre as fases e ao controle de pressão do reator que é realizado através da admissão de hidrogênio. Pode-se perceber, através dos dados apresentados na Tabela 2.5, que a Equação 2.13 é capaz de representar adequadamente a condição de equilíbrio do hidrogênio no sistema de hidrogenação de propeno.

Tabela 2.5: Comparação entre a fração molar de equilíbrio do hidrogênio calculada pela Equação 2.13 e dados de planta referentes às análises de composição da saída do reator.

T (K)	Pressão (bar)	x^*_{H2} - modelo -	x^*_{H2} - planta -	Desvio relativo (%)
328,10	25,50	0,0068	0,0072	4,95
326,78	25,57	0,0073	0,0078	6,36
327,87	25,56	0,0070	0,0077	9,26
328,10	25,50	0,0068	0,0066	-4,33
328,06	25,50	0,0069	0,0071	3,89
328,08	25,50	0,0068	0,0067	-2,70
327,76	25,50	0,0069	0,0071	1,49

2.5 CONCLUSÕES

A reação de hidrogenação de propeno em fase líquida catalisada por níquel/óxido de níquel, pôde ser adequadamente representada – no intervalo de interesse – por uma expressão cinética simplificada do tipo potência de primeira ordem em relação à concentração de propeno. A determinação de uma expressão cinética mais abrangente, capaz de representar a reação num intervalo maior de temperatura e pressão, necessita de um estudo cinético mais aprofundado, sendo que, para esta finalidade, equações cinéticas do tipo LH são mais indicadas.

As características operacionais do reator de hidrogenação, tais como a elevada concentração de propano e o controle de pressão realizado através da admissão de hidrogênio, possibilitam avaliar o comportamento termodinâmico do reator através de dados experimentais de equilíbrio do sistema binário hidrogênio-propano. Esta abordagem simplificada foi capaz de avaliar adequadamente a concentração de saturação do hidrogênio na fase líquida, em função das condições de operação do reator, sem que fosse necessário efetuar os cálculos de equilíbrio de fases.

3

MODELAGEM DO REATOR DE PURIFICAÇÃO DE PROPANO

Este capítulo é dedicado à modelagem completa do reator de hidrogenação de propeno. Em uma primeira etapa é apresentada uma revisão sobre reatores *trickle-bed* (leito gotejante). Após a revisão, segue uma descrição detalhada do sistema de hidrogenação, onde são apresentadas as hipóteses consideradas para o modelo. Fundamentado nestas hipóteses, é apresentado o conjunto de equações que foi utilizado na modelagem do sistema. Tal conjunto envolve balanços de massa e de energia, equações para determinação de propriedades físicas, bem como as equações desenvolvidas no Capítulo 2.

3.1 INTRODUÇÃO

Entre os sistemas reacionais trifásicos encontrados na prática industrial, os reatores *trickle-bed* são os mais largamente utilizados, sendo implementados na indústria petrolífera, petroquímica, química, no tratamento de resíduos, em processos bioquímicos e eletroquímicos, entre outros (AL-DAHHAN et al., 1997).

Um reator *trickle-bed* consiste de um leito fixo de partículas catalíticas através do qual escoam uma fase líquida e outra gasosa. Normalmente o fluxo é concorrente descendente, onde a fase líquida escoa formando uma fina película sobre as partículas catalíticas, sendo que ambas as fases contém reagentes e produtos. Reatores industriais

apresentam leitos que variam entre três e seis metros de profundidade e até três metros de diâmetro, compostos por partículas catalíticas variando entre 1/32 e 1/8 *in* de diâmetro.

Geralmente, a cinética das reações conduzidas nestes reatores requer altas temperaturas, as quais aumentam a expansão gasosa impedindo o reagente gasoso de se dissolver suficientemente no líquido. Assim sendo, elevadas pressões de operação são empregadas para aumentar a solubilidade do gás e as taxas de transferência de massa. Dentre as vantagens destes sistemas reacionais, as mais significativas (citadas por SHAH, 1979) são:

a) escoamento próximo de *plug-flow*, permitindo a obtenção de altas conversões em um único reator;
b) aumentos significativos de temperatura podem ser controlados através de reciclo do produto. Porém, nesta situação, altas conversões dificilmente são atingidas;
c) a fase líquida escoa na forma de filme, portanto oferecendo pequena resistência à difusão do reagente gasoso até a superfície do catalisador;
d) normalmente a queda de pressão é pequena, o que permite uma pressão de vapor uniforme para o reagente gasoso em toda extensão do reator;
e) normalmente os reatores comerciais apresentam boa distribuição das fases sobre o leito, o que permite um contato eficiente entre a fase líquida e o catalisador.

Sendo que as principais desvantagens são:

a) a distribuição radial do calor pode ser ineficiente;
b) para baixas velocidades superficiais do líquido, podem ocorrer problemas de má distribuição da fase líquida sobre o leito, como a formação de caminhos preferenciais (*channeling*) e a incompleta cobertura das partículas catalíticas, as quais prejudicam o desempenho dos reatores;
c) as partículas catalíticas não podem ser muito pequenas, pois acarretariam uma elevada queda de pressão, nem muito grandes pois, neste caso, os efeitos de difusão intraparticular poderiam ser significativos.

A literatura existente tratando de reatores *trickle-bed* é muito vasta, sendo coerente utilizar alguns trabalhos importantes como referência para ilustrar os avanços realizados nesta área do conhecimento.

Em 1979, SHAH publicou um livro dedicado aos reatores multifásicos, dentre estes os reatores *trickle-beds*. Neste trabalho, uma abordagem crítica é feita sobre os principais estudos desenvolvidos até então. Tal abordagem contém os parâmetros mais importantes para a compreensão do funcionamento destes sistemas, tais como: regimes de fluxo, queda de pressão, transferência de massa e calor, retenção das fases, distribuição axial e radial, dispersão axial e eficiência de contato das partículas. Dentre os parâmetros analisados, a queda de pressão, os regimes de fluxo e a retenção das fases merecem especial destaque. O trabalho desenvolvido por SHAH (1979) é muito importante pois, além de apresentar criticamente as correlações existentes para predição dos principais parâmetros operacionais para reatores *trickle-bed*, compara diversos sistemas reacionais trifásicos, ressaltando as vantagens e desvantagens de cada um. Posteriores revisões acerca de *trickle-beds*, tais como a de HERKOWITZ e SMITH (1983) e AL-DAHHAN et al. (1997) destacam o trabalho de SHAH.

Em 1983, HERKOWITZ e SMITH apresentaram outra importante revisão acerca de reatores *trickle-beds*. Esta revisão, focada somente em *trickle-beds*, destaca os avanços que ocorreram depois de 1979 (revisão apresentada por SHAH). Trata-se de uma revisão bastante aprofundada no que se refere à eficiência de recobrimento das partículas (η_{ce}, *wetting efficiency*), sendo a mesma correlacionada com parâmetros operacionais relevantes, tais como: fluxos do gás e do líquido, características físicas do leito e diâmetro da partícula catalítica. Segundo EL-HISNAWI et al.(1982), a eficiência de recobrimento das partículas é definida como sendo a fração externa das partículas catalíticas que é efetivamente exposta ao contato com a fase líquida, sendo um importante parâmetro de operação quando a velocidade superficial do líquido é baixa. Além do estudo amplo sobre a eficiência de recobrimento das partículas, HERKOWITZ e SMITH (1983) apresentam os avanços referentes à estimativa de parâmetros de transferência de massa e calor, regimes de fluxo, queda de pressão e retenção das fases.

Neste ponto é relevante ressaltar uma importante característica dos reatores *trickle-bed* industriais: *elevada pressão de operação*. Baseada nesta característica operacional, a revisão apresentada por AL-DAHHAN et al., em 1997, é fundamental para a compreensão destes sistemas. Estes autores destacam que, embora os reatores *trickel-beds* industriais operem à elevada pressão, a quase totalidade dos estudos realizados até então, foi feita sob condições de baixa pressão, a maioria a pressão atmosférica. Nesta revisão é discutida a influência da pressão sobre parâmetros físico-químicos e hidrodinâmicos. Também é apresentada uma análise dos modelos teóricos e empíricos desenvolvidos para descrever o efeito da pressão sobre os demais parâmetros operacionais.

Como o objetivo deste trabalho é modelar e simular um sistema de hidrogenação de propeno (pertencente à Unidade de Purificação de Propano), onde o principal equipamento é um reator *trickle-bed* operando à elevada pressão, uma descrição mais detalhada do trabalho de AL-DAHHAN et al. (1997) torna-se necessária.

I. Efeito da pressão sobre as propriedades físico-químicas das fases

O aumento da pressão pode afetar as propriedades físico-químicas de gases e líquidos, resultando em alterações na hidrodinâmica e nos fenômenos de transporte existentes em reatores *trickle-bed*. Propriedades tais como massa específica (ρ), difusividade molecular (D_{ab}), viscosidade dinâmica (μ), condutividade térmica (k), calor específico (c_p), solubilidade gasosa (C^*), tensão superficial (σ_s) e constante de Henry (H) são as mais sensíveis ao aumento de pressão. Na faixa de pressão utilizada em reatores *trickle-bed* (até 300 bar) apenas as propriedades referentes à fase gasosa são modificadas, enquanto que a fase líquida fica sensível apenas à temperatura. Estudos realizados por SEBASTIAN et al. (1981) e REID et al. (1987) demonstraram que, a exceção de ρ_G, $D_{AB,gás}$, C^* e H, as demais propriedades são praticamente independentes da pressão.

II. Efeito da pressão sobre a dinâmica das fases

A análise do efeito das elevadas pressões sobre os parâmetros hidrodinâmicos apresentada por AL-DAHHAN et al. (1997) está baseada nos estudos fenomenológicos realizados por AL-DAHHAN (1993) e AL-DAHHAN e DUDUKOVIC (1994 e 1995).

A idéia central destes estudos fenomenológicos está no efeito da alta pressão e do fluxo gasoso sobre a dissipação de energia. Três variáveis importantes são discutidas: retenção total de líquido (fração total do leito ocupada pelo líquido), h_t; eficiência de recobrimento das partículas, η_{ce}; e área interfacial gás-líquido. A dissipação de energia decorre das forças de atrito na superfície do leito, da queda de pressão, da força de arraste na interface gás-líquido e da força gravitacional. Um balanço total de força sobre a fase gasosa mostra que o gradiente de pressão é proporcional à força de arraste na interface gás-líquido; conseqüentemente, o *gradiente de pressão adimensional*, obtido através da razão entre o gradiente de pressão e a força gravitacional, determina se o fluxo líquido será dirigido pela gravidade ou não.

A queda de pressão depende, além das características do leito, da velocidade de ambas as fases e das propriedades físico-químicas dos fluidos que escoam. A propriedade mais sensível à pressão é a massa específica da fase gasosa. Então, para dadas velocidades de gás e líquido, uma maior massa específica gasosa leva a uma maior força interfacial gás-líquido ou, equivalentemente, a uma maior queda de pressão.

A força gravitacional depende da massa específica do líquido e não é afetada pela pressão nas faixas de operação utilizadas em reatores *tickle-beds* (até 300 bar). Por este motivo o efeito do gás sobre a queda de pressão pode ser dividido em duas parcelas: uma referente à velocidade superficial do gás e outra referente à sua massa específica. Um acréscimo da massa específica do gás pode ser obtido através do aumento da pressão de operação ou através da utilização de um gás com maior peso molecular. Em ambos os casos, o resultado é um aumento da força de interação gás-líquido e, por conseqüência na queda de pressão.

Da análise fenomenológica realizada, cinco casos limites podem ser deduzidos. Cada um destes casos descreve o efeito da pressão de operação e da velocidade superficial do gás sobre a queda de pressão, a retenção total de líquido (h_t), a eficiência de recobrimento das partículas (η_{ce}) e a área interfacial gás-líquido.

***Caso 1*:** fluxo gasoso nulo, todos os níveis de pressão. Este caso corresponde ao escoamento do tipo *trickle* na sua forma mais pura. Como o gás está estagnado, o gradiente de pressão é zero e o fluxo do líquido é exclusivamente dirigido por seu peso. Sobre estas circunstâncias, na faixa de pressão de operação utilizada em reatores *trickle-beds* a fluidodinâmica do reator é determinada pelo fluxo do líquido, pelas propriedades do líquido e pelas características do leito. Como resultado, para uma dada velocidade superficial do líquido, a η_{ce} e a área interfacial gás-líquido tendem a ser baixas, enquanto que a h_t é máxima. Em outras palavras, o líquido ocupa o maior espaço possível dentro dos poros, mas não se espalha uniformemente através do diâmetro do reator e sobre a superfície externa das partículas.

Este caso é o que mais se aproxima da situação industrial estudada, uma vez que o fluxo gasoso é nulo. Todavia, devido à alta velocidade de escoamento da fase líquida na situação em estudo, o recobrimento ineficiente da superfície catalítica, característica de $U_G = 0$, não se verifica. Tal fato será discutido ainda neste capítulo.

***Caso 2*:** baixa velocidade superficial do gás, U_G, e baixa pressão, P. $U_G < 2$ cm/s e $P < 3{,}5$ bar para nitrogênio ou gases com densidade equivalente nesta faixa de pressão. A baixas pressões (próximo da pressão atmosférica) e baixa velocidade superficial de gás, o gradiente de pressão adimensional praticamente não varia com a pressão e com a velocidade gasosa e, por isso, pode ser visto como dependente apenas da força gravitacional.

***Caso 3*:** alta velocidade superficial do gás e baixa pressão. $U_G > 7$ cm/s e $P < 3{,}5$ bar para nitrogênio ou gases com densidade equivalente nesta faixa de pressão. Os casos 3 e 2 correspondem às condições em que a grande maioria dos experimentos em reatores *trickle-beds* foi realizada. Próximo da pressão atmosférica e sob alta velocidade de gás, o gradiente de pressão aumenta em comparação com a força gravitacional. Conseqüentemente, o gradiente de pressão adimensional aumenta, o que causa uma diminuição da quantidade total de líquido retida h_t e aumento da η_{ce} e da área interfacial gás-líquido.

***Caso 4*:** baixa velocidade superficial do gás e alta pressão. $U_G < 2$ cm/s e $P > 35$ bar para nitrogênio ou gases com densidade equivalente nesta faixa de pressão. Como resultado do aumento da pressão, logo da massa específica do gás, a queda de pressão aumenta e, por conseqüência, aumenta o gradiente de pressão adimensional. O comportamento das variáveis é similar ao do caso 3, só que de maneira mais suave, pois o gradiente de pressão é mais sensível às variações na velocidade do fluxo gasoso do que às variações feitas na pressão de operação (AL-DAHHAN E DUDUKOVIC, 1994 e 1995).

***Caso 5*:** alta velocidade superficial do gás e alta pressão. $U_G > 7$ cm/s e $P > 35$ bar para nitrogênio ou gases com densidade equivalente nesta faixa de pressão. Um aumento na pressão de operação do reator e da velocidade do gás provoca um aumento dramático no gradiente de pressão adimensional e uma forte redução na h_t. Ainda tem-se que a η_{ce} e a área interfacial gás-líquido aumentam consideravelmente. Os efeitos da alta pressão e da alta velocidade do gás são mais pronunciados com elevados fluxos de líquido. Qualitativamente, os casos 3 e 4 podem ser considerados como limitantes do caso 5. No primeiro, a limitação era a baixa pressão, e, no segundo, a limitação era a baixa velocidade superficial do gás.

Como já foi mencionado, a revisão de AL-DAHHAN et al. (1997) também realiza uma análise dos modelos teóricos e empíricos, existentes até 1997, voltados à predição da influência da pressão sobre alguns parâmetros operacionais dos reatores *trickle-beds*.

Em 1999, DUDUKOVIC et al. apresentaram uma revisão sobre reatores trifásicos. Similar ao estudo de SHAH (1979), porém não tão completa e sem realizar análises comparativas, apresenta o estado da arte para diversos sistemas trifásicos. Neste trabalho são abordados os avanços que ocorreram desde a revisão apresentada por AL-DAHHAM et al. (1997) para reatores *trickle-beds*. Considerando os parâmetros relacionados à dinâmica das fases (regimes de fluxo, queda de pressão, retenção de líquido, eficiência de cobertura das partículas, área interfacial gás-líquido) a revisão de DUDUKOVIC et al. (1999) indica que os resultados apresentados por AL-DAHHAN et al. (1997) permanecem válidos. De fato, a revisão ressalta que as correlações voltadas à predição da influência da

pressão sobre os parâmetros operacionais tinham apresentado poucos avanços significativos.

3.2 MODELAGEM DE REATORES *TRICKLE-BEDS*

O trabalho de DUDUKOVIC et al. (1999) apresenta uma discussão acerca das principais características encontradas nos modelos existentes, destacando as vantagens e limitações dos mesmos. A maioria dos modelos para reatores *trickle-beds* encontrados na literatura assume operação isotérmica, sendo que geralmente o escoamento das fases é considerado como *plug-flow*.

KHESHGI et al. (1992), considerando a reação de hidrogenação de ciclohexeno, propuseram um modelo pseudo-homogêneo, com escoamento em *plug-flow*, onde o balanço de energia considera variações de entalpia das correntes líquida e gasosa devido ao calor de reação e as mudanças de fase. KHESHGI et al. (1992) consideram, também, a incompleta cobertura das partículas catalíticas (η_{ce} <1), sendo que o modelo assume reação de primeira ordem em relação ao ciclohexeno nas regiões cobertas pelo líquido, e primeira ordem em relação ao hidrogênio nas regiões secas (descobertas).

Modelos heterogêneos com escoamento em *plug-flow* para as fases líquida e gasosa foram apresentados, entre outros, por EL-HISNAWI et al. (1981) e RAJASHEKHARAM et al. (1998), sendo que este último contempla a variação da temperatura e a existência de zonas líquidas estagnadas no leito. CHU e NG (1986) consideram a não uniformidade e a má distribuição do fluxo líquido sobre o leito usando modelos de dispersão axial. Alguns dos principais modelos propostos nos últimos anos para reatores em escala laboratorial podem ser vistos na Tabela 3.1. Nela, são apresentadas as principais características do modelo, da cinética e da reação estudada.

Tabela 3.1: Exemplos de modelos para reatores *trickle-bed* propostos depois de 1995*.

Reação	Cinética	Características do modelo	Origem
Hidrogenação de α-Metil-estireno	LH	Isotérmico, *plug-flow*, η_{ce}, alta pressão	KHADILKAR et al. (1996)
Hidrogenação de 3-hidroxi-propanal	LH	Isotérmico, *plug-flow*, η_{ce}	VALERIUS et al. (1996)
Hidrogenação de cetonas insaturadas	Potência	Não-isotérmico, *plug-flow*, $\eta_{ce}=1$, desativação	DEVETTE et al. (1997)
Oxidação de fenol	LH	Isotérmico, *plug-flow*, $\eta_{ce}=1$, alta pressão e temperatura	PINTAR et al. (1997)
Oxidação de SO_2	LH	Isotérmico, η_{ce}, dispersão axial, zonas estagnadas	ILIUTA e ILIUTA (1997)
Decomposição de H_2O_2	linear	Isotérmico, *plug flow*, η_{ce}	WU et al. (1996)
Oxidação de SO_2	linear	Isotérmico, $\eta_{ce}=1$	RAVINDRA et al. (1997)
Hidrogenação de 2,4-dinitrotolueno	LH	Não-isotémico, *plug flow*, η_{ce}, zonas estagnadas	RAJASHEKHARAM et al. (1998)
Hidrodessulforização de resíduos atmosféricos	Potência	Não-isotémico, *plug flow*, $\eta_{ce}=1$, desativação	LABABIDI et al. (1998)
LH = expressões de taxa do tipo Langmuir-Hinshelwood			

*A tabela acima é baseada na tabela 5 apresentada por DUDUKOVIC et al. (1999).

Segundo DUDUKOVIC et al. (1999), é possível modelar com boa precisão o comportamento estacionário de reatores *trickle-beds* industriais, ao contrário do que acontece quando se trata do comportamento transiente. A falta de reprodutibilidade dos modelos dinâmicos está baseada em três pontos principais: eles não consideram o transporte multicomponente e reações múltiplas apropriadamente; não consideram as mudanças de fase (evaporação e condensação) e, por conseqüência, as variações de velocidade interna.

3.3 DESCRIÇÃO DO SISTEMA

O reator *trickle-bed* estudado integra o Sistema de Hidrogenação de Propeno pertencente à Unidade de Purificação de Propano da COPESUL. Como apresentado no Capítulo 1, a etapa de hidrogenação representa uma das duas etapas integrantes desta unidade, sendo que o propeno e a fração C_4 (hidrocarbonetos com 4 carbonos) são os principais contaminantes da alimentação. O objetivo desta Unidade é a obtenção de propano de alta pureza (maior que 99,99%). Um esquema da etapa de hidrogenação, responsável pela eliminação do propeno, é apresentado na Figura 3.1.

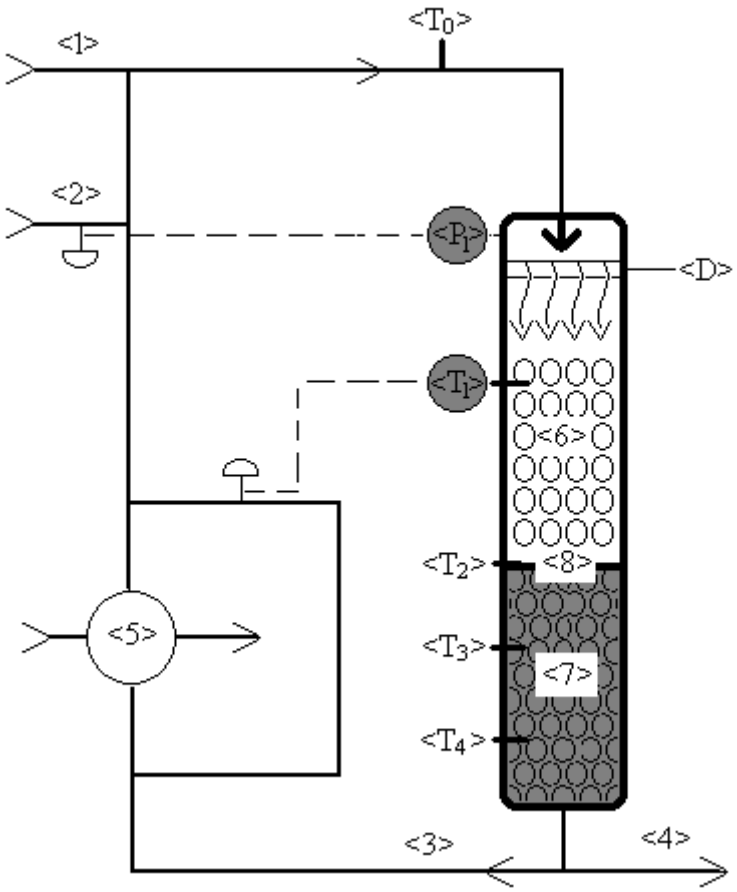

Figura 3.1: Esquema simplificado da Unidade de Purificação de Propano.

A operação do reator é adiabática devido à existência de isolamento térmico, sendo o calor liberado pela reação removido do leito através de uma alta razão de reciclo <3>. Em conseqüência, a concentração de propano na carga do reator é maior que 98%. A

alimentação do reator passa através de um distribuidor <D>, que permite uma entrada mais uniforme da corrente líquida sobre o leito. O catalisador utilizado é níquel/óxido de níquel na forma de *pellets* cilíndricos. A retirada de calor do Sistema é feita através da troca térmica entre a corrente de reciclo e uma corrente de água de resfriamento em um trocador de calor <5>, sendo a temperatura <T_1> controlada por este sistema de troca térmica.

O reator opera a pressão elevada ($20 < P < 30$ bar), sendo o controle de pressão feito através da injeção de hidrogênio puro (reagente gasoso) <2>. A principal característica deste reator, que o diferencia dos demais reatores *trickle-bed* encontrados na indústria, é o fato de não existir fluxo gasoso, ou seja, $U_G = 0$. O fluxo gasoso nulo é decorrente da existência de um selo líquido <8>, fazendo com que apenas parte do leito fique exposta à atmosfera gasosa. A finalidade da parte inundada é prolongar a vida útil do catalisador, sendo que o leito vai sendo exposto, pela redução do nível do líquido, à medida que o catalisador vai perdendo eficiência. Portanto, o leito é dividindo em duas partes distintas: a primeira é um *trickle-bed* <6>, onde a fase líquida escoa na presença de uma fase gasosa estagnada ($U_G = 0$) , e a segunda é um leito fixo <7>, onde a fase líquida escoa na ausência de atmosfera gasosa.

As variáveis medidas do sistema são: quatro tomadas de temperatura (<T_1>, <T_2>, <T_3>, <T_4>) dispostas ao longo do leito, a pressão do leito <P_1>, a temperatura da carga total (<T_0>), a composição da carga virgem <1> e do produto <4>.

3.4 HIPÓTESES DO MODELO

As hipóteses utilizadas na fundamentação do modelo estacionário proposto para o reator *trickle-bed* da Unidade de Purificação de Propano são discutidas a seguir.

i) O reator é adiabático. A consideração de operação adiabática é pertinente, uma vez que o reator apresenta uma camada de isolante térmico (lã de vidro) em toda a sua extensão.

ii) A fase líquida escoa em *plug-flow*, não existindo dispersão axial para os reagentes. O hidrogênio (reagente gasoso) é transferido da fase gasosa para a fase líquida em toda extensão do leito *trickle*, o que reduz o seu gradiente de concentração, reduzindo a sua dispersão. Em relação ao propeno, o elevado fluxo de líquido garante a baixa dispersão.

iii) O líquido cobre toda a superfície externa das partículas catalíticas. Tal hipótese foi fundamentada na determinação da eficiência de recobrimento das partículas catalíticas (*wetting efficiency*, η_{ce}). Este parâmetro operacional, característico de reatores *trickle-bed*, representa a fração da superfície externa das partículas recoberta pela fase líquida. Para determinação da η_{ce} foram consideradas as correlações propostas por EL-HISNAWI et al. (1982) e AL-DAHHAN & DUDUKOVIC (1995). Destas correlações resultaram os seguintes resultados:

Considerando a correlação proposta por EL-HISNAWI et al. (1982), válida para escoamento *trickle* com fluxo gasoso nulo (U_G=0):

$$\eta_{ce} = 1{,}617.\mathrm{Re}_L^{0{,}1461}.Ga_L^{-0{,}0711} \tag{3.1}$$

sendo:

$$\mathrm{Re}_L = \frac{\rho_L .U_L.d_p}{\mu_L}\text{, é o número de Reynolds do líquido} \tag{3.2}$$

$$Ga_L = \frac{\rho_L{}^2.g.d_p{}^3}{\mu_L{}^2}\text{, é o número de Galileo do líquido} \tag{3.3}$$

resultando em η_{ce}>1, o que indica cobertura completa da superfície externa das partículas catalíticas.

Considerando a correlação proposta por AL-DAHHAN & DUDUKOVIC (1995), válida para escoamento *trickle* ($3<P<50$ bar; $1<U_G<8{,}75$ cm/s; $6{,}63\text{x}10^{-3}<$velocidade mássica superficial do líquido$<4{,}03$ kg/m^{2}s):

$$\eta_{ce} = 1{,}104.\overline{\mathrm{Re}}_L^{1/3}.\left(\frac{1+(\Delta P/z)/(\rho_L.g)}{\overline{Ga}_L}\right)^{1/9} \tag{3.4}$$

sendo:

$$\overline{\mathrm{Re}}_L = \frac{\rho_L.U_L.d_p}{\mu_L.(1-\varepsilon_{bed})}\text{, é o número de Reynolds modificado do líquido} \tag{3.5}$$

$$\overline{Ga}_L = \frac{\rho_L{}^2.g.d_p{}^3.\varepsilon^3{}_{bed}}{\mu_L{}^2.(1-\varepsilon_{bed})^3}\text{, é o número de Galileo modificado do líquido} \tag{3.6}$$

$(\Delta P/z) = 0$, sendo esta a próxima hipótese a ser discutida,

resultando em $\eta_{ce}>1$, também indicando completa cobertura das partículas catalíticas,

onde:

ρ_L - massa específica do líquido, (kg/m^3)

U_L - velocidade superficial do líquido, (m/s)

ε_{bed} - porosidade do leito

g - aceleração da gravidade, (m/s^2)

μ_L - viscosidade dinâmicada fase líquida, (kg/(m.s))

d_P - diâmetro médio das partículas catalíticas, (m)

iv) Não existe queda de pressão no leito. Dados de planta indicam diferença de pressão entre o bocal de entrada do reator e o bocal de saída menor que 0,2 bar, sendo pertinente portanto, a consideração de operação isobárica.

$$\frac{dP}{dz} = 0 \tag{3.7}$$

v) A pressão total é a soma das pressões parciais do hidrogênio e do propano. Sendo que a pressão parcial do propano é aproximada pela pressão de vapor do componente puro nas condições de operação (Equação 3.8). Estas hipóteses foram discutidas no Capítulo 2.

$$P_{total} = P_{H2} + P_{L,propano} \tag{3.8}$$

sendo:

P_{H2} - pressão parcial do hidrogênio (função da temperatura e da pressão de operação)

$P_{L,propano}$ - pressão de vapor do propano puro (função da temperatura de operação)

P_{total} - pressão total do sistema

vi) Resistência global ao transporte de massa gás-líquido é equivalente à resistência do filme líquido. GOTO et al. (1977) estimaram que a resistência referente ao filme líquido (em sistemas envolvendo hidrogênio e hidrocarbonetos) é, pelo menos, uma ordem de grandeza maior que a resistência do filme gasoso em todo o intervalo de operação utilizado em reatores *trickle-beds* industriais.

vii) O reator opera em regime de escoamento *trickle* (**Caso 1**, DUDUKOVIC et al., 1997). Quando o fluxo gasoso é nulo o regime de escoamento é definido como sendo *trickle* puro (AL-DAHHAN et al., 1997). Sob está condição, o gradiente de pressão do leito é nulo, o que ratifica a hipótese *iv*. Nestas circunstâncias a pressão, mesmo sendo elevada, não exerce grande influência sobre a hidrodinâmica do sistema, sendo determinada pelo fluxo do líquido, pelas propriedades da fase líquida e pelas características do leito. Esta importante característica de operação determina várias características do modelo proposto, sendo a escolha das correlações utilizadas para determinar os parâmetros de transferência de massa um exemplo de tal influência.

viii) A reação de hidrogenação ocorre apenas na superfície externa das partículas catalíticas. Esta hipótese será discutida no Capítulo 4.

3.5 MODELO MATEMÁTICO

Com base nas hipóteses discutidas anteriormente, passam a ser apresentadas as equações que compõem o modelo matemático para o Sistema de Hidrogenação de Propeno. Após a definição do conjunto de equações que compõem o modelo, são apresentadas as propriedades físico-químicas e parâmetros físicos do leito e do catalisador, necessários para a modelagem do sistema.

3.5.1 Equações do Modelo

Para uma melhor compreensão do modelo, as equações que representam o sistema de hidrogenação estão divididas em três seções distintas: Misturador (1); Leito *Trickle* (2) e Leito Fixo (3), sendo que as mesmas estão representadas na Figura 3.2.

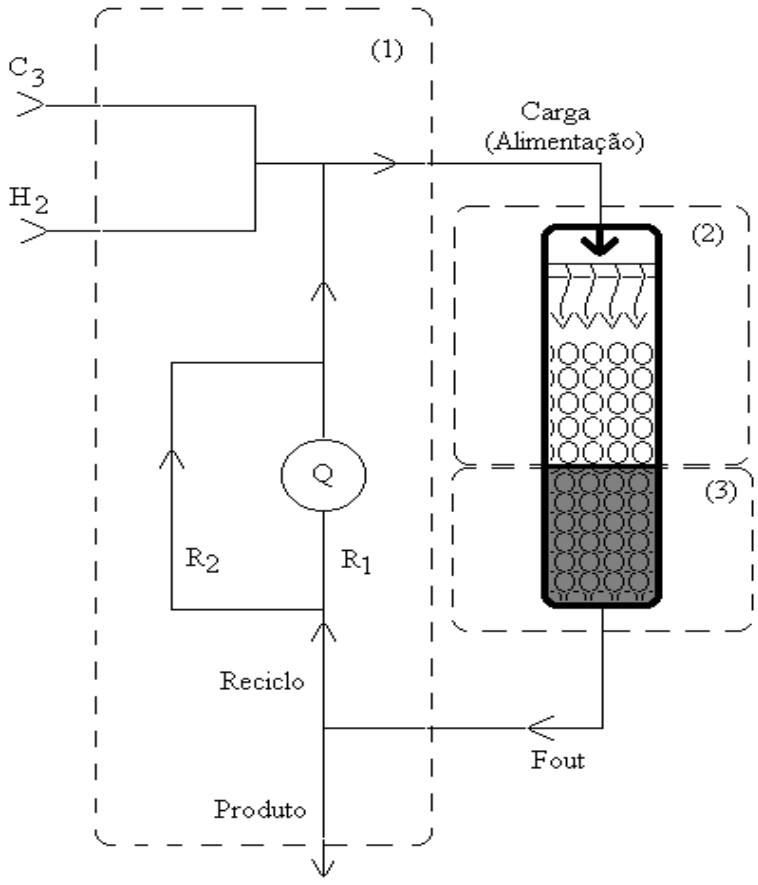

Figura 3.2: Representação das três seções que integram a modelagem da Unidade de Purificação de Propano.

Misturador, *seção* (1)

O Misturador (Figura 3.3) é uma seção do modelo que trata das integrações mássicas e energéticas existentes externamente ao leito. Tal representação visa caracterizar a composição de alimentação (carga) através da integração das correntes que compõem a mesma, bem como estabelecer uma relação entre o sistema de reciclo e o desempenho do reator de hidrogenação. As equações que compõem o modelo do Misturador passam a ser apresentadas.

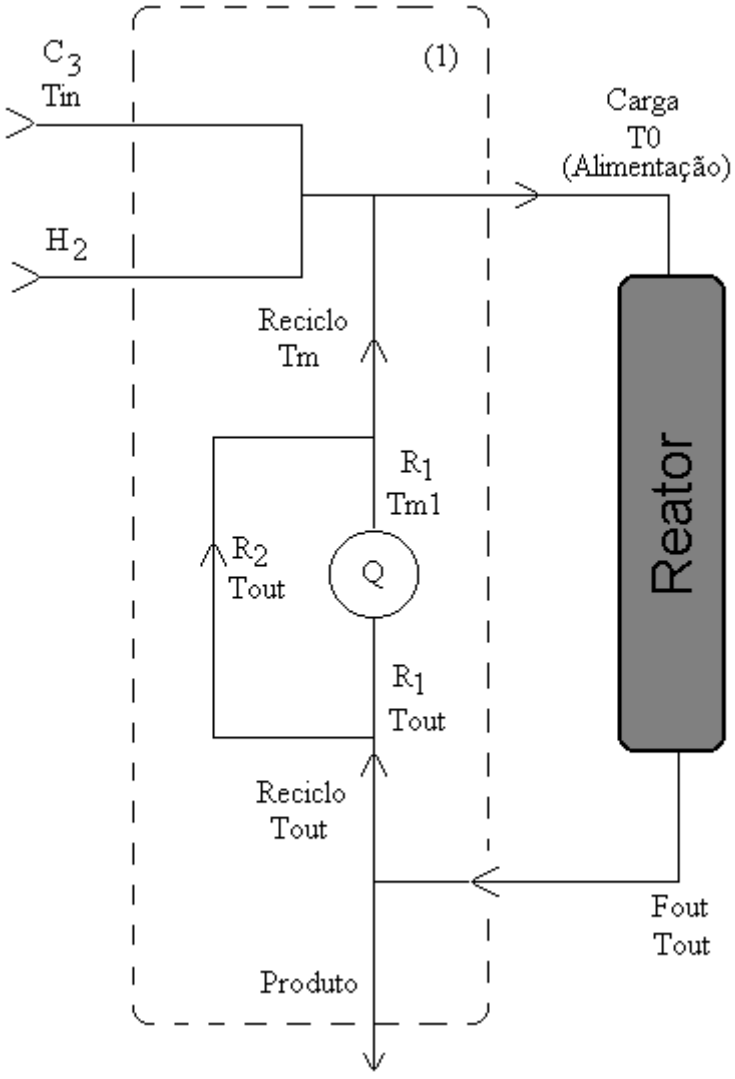

Figura 3.3: Representação do MISTURADOR, *seção* (1) do modelo da Unidade de Purificação de Propano.

A taxa molar e a composição da carga são estabelecidas através de um balanço molar global e um balanço molar para o componente *i*.

O balanço molar global é dado por:

$$F_{carga} + F_{produto} = F_{H_2} + F_{C_3} + F_{out}$$

mas:

$$F_{reciclo} = F_{out} - F_{produto}$$

logo:

$$F_{carga} = F_{H_2} + F_{C_3} + F_{reciclo} \tag{3.9}$$

e o balanço molar para o componente i :

$$F_{carga}.x_{carga,i} = F_{reciclo}.x_{reciclo,i} + F_{H_2}.x_{H_2,i} + F_{C_3}.x_{C_3,i} \tag{3.10}$$

sendo:

F_{carga} - vazão molar da alimentação (carga), (kmol/s)

F_{H2} - vazão molar de hidrogênio puro, (kmol/s)

F_{C3} - vazão molar da carga virgem, (kmol/s)

$F_{reciclo}$ - vazão molar do reciclo, (kmol/s)

$x_{j,i}$ - fração molar do componente "*i*" na corrente "*j*"

O consumo molar de hidrogênio do sistema (F_{H2}), considerando que não existe acúmulo de massa no reator, é dado por:

taxa de consumo molar de H_2 = (taxa molar de propeno que entra no reator) – (taxa molar de propeno que sai do reator) + (taxa molar de hidrogênio que sai solubilizada no produto)

o que equivale:

$$F_{H_2} = F_{C3}.x_{C3,propeno} - F_{C3}\frac{\sum x_{C3,i}.\overline{M}_i}{\sum x_{reciclo,i}.\overline{M}_i}\left(x_{reciclo,propeno}\right) + F_{C3}\frac{\sum x_{C3,i}.\overline{M}_i}{\sum x_{reciclo,i}.\overline{M}_i}\left(x_{reciclo,H2}\right)$$

reagrupando os termos:

$$F_{H_2} = F_{C3}\left[x_{C3,propeno} + \frac{\sum x_{C3,i}.\overline{M}_i}{\sum x_{reciclo,i}.\overline{M}_i}(x_{reciclo,H2} - x_{reciclo,propeno}) \right] \quad (3.11)$$

onde:

$\overline{M_i}$ - é o massa molar do componente "*i*", (kg/kmol)

Como foi mencionado anteriormente, a retirada de calor do reator é feita através de um sistema de troca térmica externo ao leito, onde uma parcela do reciclo total (R_1) é resfriada. A relação entre estas variáveis é expressa através de balanços de massa e energia, os quais foram formulados assumindo-se que:

a) O calor referente à corrente de hidrogênio é desprezível, não sendo considerado no balanço de energia da carga (Equação 3.14). A taxa mássica de consumo de hidrogênio do sistema é da ordem de 10 kg/h, enquanto que as demais taxas mássicas envolvidas no sistema variam entre 1000 e 50000 kg/h;
b) O calor específico é avaliado nas diversas temperaturas, considerando que todas as correntes são compostas por propano puro.

Resultando nas seguintes equações:

$$M_{reciclo} = M_{R_1} + M_{R_2} \quad (3.12)$$

$$M_{reciclo} = \left(\frac{RR}{1 - RR} \right).\left(M_{H_2} + M_{C_3} \right) \quad (3.13)$$

$$M_{carga}.cp_o.(T0 - T_{ref}) = M_{C_3}.cp_{in}.(Tin - T_{ref}) + M_{reciclo}.cp_m.(Tm - T_{ref}) \quad (3.14)$$

$$M_{reciclo}.cp_m.(Tm - T_{ref}) = M_{reciclo}.cp_{out}.(Tout - T_{ref}) - Q \quad (3.15)$$

$$Q = M_{R_1}.cp_{out}.(Tout - T_{ref}) - M_{R_1}.cp_{m1}.(Tm1 - T_{ref}) \quad (3.16)$$

$$M_{reciclo}.cp_m.(Tm - T_{ref}) = M_{R_1}.cp_{m1}.(Tm1 - T_{ref}) + M_{R_2}.cp_{out}.(Tout - T_{ref}) \quad (3.17)$$

onde:

$$F_j = \frac{M_j}{\sum_i x_{i,j} \overline{M}_i} \tag{3.18}$$

é a relação considerada para transformar a vazão molar da corrente *"j"* (F_j) em vazão mássica (M_j).

sendo:

M_j - vazão mássica da corrente *"j"*, (kg/s)

$x_{i,j}$ - fração molar do componente *"i"* na corrente *"j"*

RR - razão de reciclo, $\left(RR = \frac{M_{reciclo}}{M_{reciclo} + M_{produto}} \right)$

cp_j - calor específico do líquido avaliado na temperatura da corrente *"j"* , (kJ/(kg.K))

Q - taxa de remoção de calor necessária para a temperatura do reciclo variar de *Tout* para *Tm*1, (kJ/s)

T0 - temperatura de entrada da carga total no leito, (K)

Tm - temperatura do reciclo total após a resfriamento, (K)

*Tm*1 - temperatura de R_1 (fração do reciclo) após resfriamento, (K)

Tout - temperatura na saída do reator, (K)

Tin - temperatura da carga virgem (C_3), (K)

T_{ref} - temperatura de referência, (K)

Ainda no misturador são calculadas as concentrações dos reagentes, bem como a vazão volumétrica da alimentação. A vazão volumétrica é calculada considerando-se que o volume específico do líquido seja resultante dos hidrocarbonetos presentes (propano e propeno) não sendo considerada, portanto, a contribuição do hidrogênio (reagente gasoso solubilizado no líquido). Assume-se, ainda, que a massa específica dos hidrocarbonetos seja dada pela massa específica do propano, então:

$$V_{c\,\mathrm{arg}\,a} = \frac{F_{c\,\mathrm{arg}\,a}.(1 - x_{c\,\mathrm{arg}\,a,H_2}).\overline{M}_{propano}}{\rho_L} \tag{3.19}$$

onde:

V_{carga} - vazão volumétrica do líquido, (m^3/s)

$\overline{M}_{propano}$ - massa molar do propano, (kg/kmol)

ρ_L - massa específica do líquido, (kg/m^3)

A concentração dos reagentes na carga do reator é dada pela seguinte relação:

$$C_{0,i} = x_{c\arg a,i} \cdot \left(\frac{F_{c\arg a}}{V_{c\arg a}} \right)$$

onde a substituição do termo V_{carga} pela Equação 3.19 resulta em

$$C_{0,i} = x_{c\arg a,i} \cdot \frac{\rho_L}{(1 - x_{c\arg a,H_2}).\overline{M}_{propano}} \tag{3.20}$$

sendo:

$C_{0,i}$ - concentração do componente "i" na carga do reator, ($kmol/m^3$)

Leito *Trickle*, *seção* (2)

A *seção* (2), (Figura 3.4), representa a parte do leito onde o reator opera como um *trickle-bed*, sendo necessário representar os perfis de concentração dos reagentes e o perfil de temperatura do reator nesta seção. Estas equações são apresentadas a seguir.

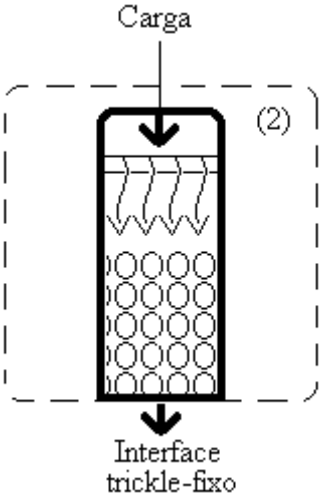

Figura 3.4: Representação do LEITO TRICKLE, *seção* (2) do modelo da Unidade de Purificação de Propano.

Para o balanço molar dos reagentes na fase líquida foram consideradas as seguintes hipóteses:

a) estado estacionário;
b) dispersão axial e radial negligenciáveis;
c) a reação ocorre apenas na superfície externa das partículas catalíticas.

Desta forma foram obtidas as seguintes equações:

Para o hidrogênio (i=1):

$$U_L \frac{d(C_{L,1})}{dz} = k_L a_1.(C_{L,1,eq} - C_{L,1}) - k_{c,1} a_p.(C_{L,1} - C_{S,1}) \tag{3.21}$$

$$k_{c,2} a_p.(C_{L,1} - C_{S,1}) = (-R_A).a_p \tag{3.22}$$

Para o propeno (i=2):

$$U_L \frac{d(C_{L,2})}{dz} = -k_{c,2} a_p.(C_{L,2} - C_{S,2}) \tag{3.23}$$

$$k_{c,2} a_p.(C_{L,2} - C_{S,2}) = (-R_A).a_p \tag{3.24}$$

sendo:

$C_{L,i}$ - concentração do componente *"i"* no líquido, (kmol/m^3)

$C_{S,i}$ - concentração do componente *"i"* na superfície do catalisador, (kmol/m^3)

$C_{L,1,eq}$ - concentração de equilíbrio do hidrogênio no líquido, (kmol/m^3)

R_A - taxa de reação na superfície da partícula, (kmol/m$^2_{cat}$.s)

a_p - superfície externa de catalisador por volume de leito, (m$^2_{cat}$/m$^3_{leito}$)

$k_L a_1$ - coeficiente de transferência de massa volumétrico gás-líquido para o hidrogênio, (s^{-1})

$k_{c,i}$ - coeficiente de transferência de massa líquido-sólido para o componente *"i"*, (m/s)

A concentração de equilíbrio do hidrogênio no líquido e a taxa de reação na superfície do catalisador - discutidas no Capítulo 2 - são representadas pelas equações 3.25 e 3.26, respectivamente.

$$C_{L,1,sat} = \left(\frac{F_{carga}}{V_{carga}} \right) . \frac{P_{H2}}{S} \tag{3.25}$$

A taxa de reação, apresentada no Capítulo 2, foi relacionada com a massa de catalisador, sendo dada em kmol/(kg_{cat}.s). Porém, no modelo completo, a taxa de reação foi implementada como uma função da área externa do catalisador, sendo dada em kmol/(m^2_{cat}.s). As justificativas para a mudança na forma da taxa de reação são apresentadas no Capítulo 4, sendo que neste ponto é apresentado a forma final da taxa utilizada na modelagem.

$$\left(-R_A\right) = W . \left(k_0 . \exp\left(\frac{-E_a}{R.T} \right) . C_{S,2} \right) \tag{3.26}$$

onde:

W - fator de conversão de unidades usado para passar a taxa de (kmol/(kg_{cat}.s)) para (kmol/(m^2_{cat}.s)), (kg_{cat}/m^2_{cat})

R - constante universal, (kJ/(kmol.K)

T - temperatura, (K)

E_a - energia de ativação aparente, (kJ/kmol)

k_0 - fator pré-exponencial aparente da constante de velocidade da reação, (m^3/(kg_{cat}.s))

Para determinação do fator de conversão (W), utilizado para transformar a taxa de reação de (kmol/(kg_{cat}.s)) para (kmol/(m^2_{cat}.s)), as seguintes hipóteses foram consideradas:

a) as partículas são sólidas (sem estrutura porosa) apresentando formato esférico;
b) a reação se desenvolveu em toda superfície externa das partículas.

Com as hipóteses citadas, a razão entre a massa e a superfície externa das partículas catalíticas é dada por:

$$\frac{volume_{esfera}}{superfície_{esfera}} \rho_{cat,moído} = \frac{\left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{dp_{moído}}{2} \right)^3 \right)}{4\pi \left(\frac{dp_{moído}}{2} \right)^2} \rho_{cat,moído} = \frac{dp_{moído}}{6} \rho_{cat,moído}$$

onde:

$dp_{moído}$ - diâmetro médio das partículas moídas ($8{,}3\times10^{-6}$ m, medido)

$\rho_{cat,moído}$ - massa específica do catalisador moído (3738 kg/m^3, medido)

Com a substituição dos valores referentes ao diâmetro médio e à massa específica das partículas catalíticas chega-se ao fator de conversão $W = 5{,}171\times10^{-3}$ kg_{cat}/m^2_{cat}.

Como pode ser observado, através das Equações 3.21 e 3.23, o modelo inclui transporte de massa gás-líquido para o hidrogênio e transporte líquido-sólido para ambos reagentes. A baixa concentração do propeno (menor que 0,5%) na alimentação e o rápido consumo do componente dentro do leito são fatores que tornam o transporte de massa gás-líquido do propeno negligenciável. Um esquema dos transportes de massa apresentados na *seção* (2) pode ser visto na Figura 3.5.

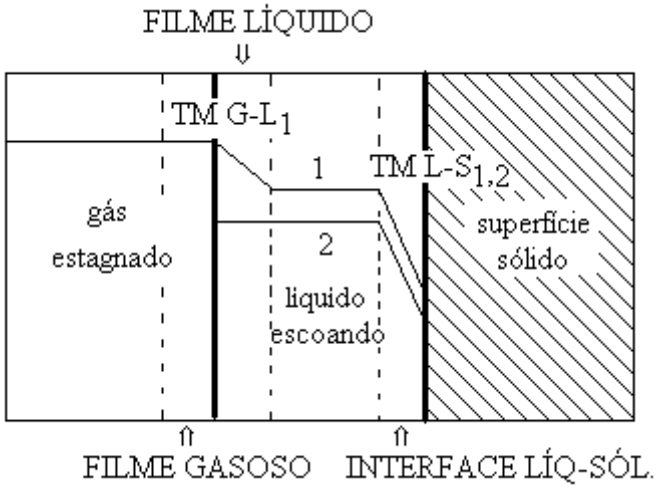

Figura 3.5: Esquema representando as etapas de transferência de massa envolvidas na *seção* (2)*,* onde 1 representa o hidrogênio e 2 o propeno.

Para a determinação do coeficiente de transferência de massa volumétrico gás-líquido, foi considerada a correlação proposta por MAHAJANI e SHARMA (1979). Os estudos realizados pelos mesmos foram conduzidos sobre regimes de fluxo de baixa interação entre a fase líquida e a fase gasosa (mesmo tipo de interação existente no reator em estudo). Em 1983, HERSKOWITZ et al. destacaram a excelente concordância entre a correlação obtida por MAHAJANI e SHARMA (1979) e os estudos realizados por GOTO e SMITH (1975), os quais avaliaram coeficientes de transferência de massa em regimes de

baixa interação. A correlação proposta por MAHAJANI e SHARMA (1979) é apresentada a seguir:

$$\frac{k_L a_1}{D_{L,1}} = 8{,}08 \cdot \left(\frac{L_m}{\mu_L} \right)^{0{,}41} Sc_{L,1}^{1/2} \tag{3.27}$$

sendo a correlação válida para sistema de unidades *CGS* , onde:

$k_L a_1$ - coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-líquido para o hidrogênio,(s^{-1})

$D_{L,1}$ - coeficiente de difusividade do hidrogênio no líquido, (cm^2/s)

$Sc_{L,1}$ - número de Schimdt do hidrogênio, $\left(\frac{\mu_L}{\rho_L . D_{L,1}} \right)$

L_m - velocidade mássica superficial do líquido, ($g/(cm^2.s)$)

O coeficiente de transferência de massa líquido-sólido sobre condições de fluxo *trickle* foi primeiramente medido por KREVELAN e KREKELS (1948). Em 1978, SPECCHIA et al. utilizaram os mesmos grupos adimensionais apresentados por KREVELAN e KREKELS (1948) para correlacionar os resultados experimentais dos seus estudos sobre a transferência de massa líquido-sólido. Segundo HERSKOWITZ et al. (1983) a correlação resultante dos estudos de SPECCHIA et al. (1978) apresentou boa concordância com os resultados apresentados por SATTERFIELD et al. (1978). Deste modo, a correlação proposta por KREVELAN e KREKELS (1948) foi utilizada para prever o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido, uma vez que o leito em estudo apresenta fluxo gasoso nulo (mesma situação encontradas nos estudos de KREVELAN e KREKELS, 1948) e porque estes grupos adimensionais foram utilizados com êxito para correlacionar dados experimentais de diferentes autores (HERSKOWITZ et al., 1983). A correlação utilizada é dada por:

$$\frac{k_{c,i}}{a_p . D_{L,i}} = 1{,}8 . \left(\frac{\rho_L . U_L}{a_p . \mu_L} \right)^{\frac{1}{2}} Sc_{L,i}^{\frac{1}{3}} \tag{3.28}$$

obtida com dados experimentais sobre a dissolução de ácido benzóico sob condições de fluxo gasoso nulo (U_G=0).

sendo:

$Sc_{L,i}$ - número de Schimdt do componente *"i"*, $\left(\frac{\mu_L}{\rho_L . D_{L,i}} \right)$

$k_{c,i}$ - coeficiente de transferência de massa líquido-sólido para o componente i, (m/s)

A variação de temperatura dentro da *seção* (1) foi representada através de um balanço de energia pseudo-homogêneo, similar ao apresentado por HILL (1977), onde foram assumidas as seguintes hipóteses:

a) não existe perda de calor para o meio ambiente (isolamento térmico perfeito);
b) a advecção é o único mecanismo de transferência de calor, ocorrendo em *plug-flow*, com temperatura uniforme na seção radial;
c) a resistência à transferência de calor entre o líquido e a partícula é pequena o suficiente para garantir que ambos estão na mesma temperatura.

Desta forma, o balanço de energia considerado é dado pela seguinte relação:

$$\rho_L . U_L . cp_L \frac{dT}{dz} = (-\Delta H_R).(-R_A).a_p \qquad (3.29)$$

sendo:

cp_L - calor específico do líquido, (kJ/(kmol.K))

z - direção axial, (m)

Leito Fixo, *seção* (3)

A parte final do leito é representada pela *seção* (3), (Figura 3.6). Nesta *seção* não existe fase gasosa presente, sendo que os espaços vazios são integralmente preenchidos pelo líquido. As Equações utilizadas para descrever a *seção* (3) são similares às utilizadas para descrever a *seção* (2), sendo que as maiores modificações estão vinculadas a não existência da atmosfera gasosa. As equações que representam a *seção* (3) são apresentadas a seguir.

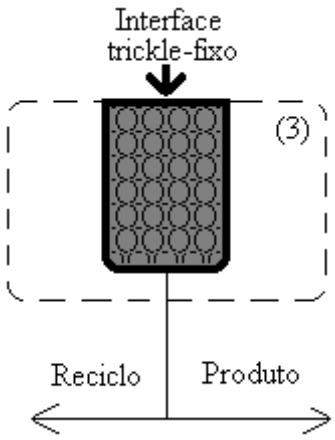

Figura 3.6: Representação do LEITO FIXO, *seção* (3) do modelo da Unidade de Purificação de Propano.

No que se refere ao propeno, o balanço molar da fase líquida é o mesmo utilizado na *seção* (2), sendo modificado apenas o balanço referente ao hidrogênio, resultando:

Para o hidrogênio (i=1):

$$U_L . \frac{d(C_{L,1})}{dz} = -k'_{c,1} a_p . (C_{L,1} - C_{S,1}) \tag{3.30}$$

$$k'_{c,1} a_p . (C_{L,1} - C_{S,1}) = (-R_A) . a_p \tag{3.31}$$

Para o propeno (i=2):

$$U_L . \frac{d(C_{L,2})}{dz} = -k'_{c,2} a_p . (C_{L,2} - C_{S,2}) \tag{3.32}$$

$$k'_{c,2} a_p . (C_{L,2} - C_{S,2}) = (-R_A) . a_p \tag{3.33}$$

sendo:

$k'_{c,i}$- coeficiente de transferência de massa líquido-sólido para o componente *"i"* referente a seção inundada do leito, (m/s)

A taxa de reação na superfície do catalisador, bem como o balanço de energia pseudo-homogêneo, são idênticos aos apresentados na *seção* (2), não sendo necessário, portanto, repetir tais equações. Para estimar o coeficiente de transferência de massa líquido-sólido dos reagentes na seção inundada do leito foi considerada a correlação empírica proposta por EISENBERG et al. em 1955 (tabela 5-27, PERRY, 1999):

$$\frac{k'_{c,i}.dp}{D_{L,i}}.\left(\mathrm{Re}_L.Sc_{L,i}^{\,1/3}\right)^{-1} = \frac{0{,}4548}{\varepsilon_{bed}.\mathrm{Re}_L^{\,0{,}4069}} \qquad (3.34)$$

válida para leito fixo ($10 < Re < 2000$)

onde:

$k'_{c,i}$ - coeficiente de transferência de massa líquido-sólido para o componente *"i"*, (m/s)

dp - diâmetro equivalente da partícula, (m)

$D_{L,i}$ - coeficiente de difusividade do componente *"i"* no líquido, (m^2/s)

$Sc_{L,i}$ - número de Schimdt do componente *"i"*, $\left(\frac{\mu_L}{\rho_L.D_{L,i}}\right)$

Re_L - número de Reynolds, $\left(\frac{\rho_L.U_L.d_p}{\mu_L}\right)$

$\varepsilon_{\mathrm{bed}}$ - porosidade do leito.

3.5.2 Cálculos Preliminares

Até este ponto foram apresentadas as equações utilizadas para representar o sistema de hidrogenação de propeno. Nestas equações - obtidas através de balanços de massa e energia - estão inseridas as propriedades físico-químicas das fases, bem como um conjunto de parâmetros físicos relacionados ao leito. A metodologia adotada para a determinação destes parâmetros e propriedades passa a ser descrita.

Uma importante característica do sistema de hidrogenação de propeno é a alta taxa de reciclo utilizada para a remoção do calor gerado pela reação. Este elevado reciclo faz com que o propano seja o componente majoritário em todo o sistema, sendo que sua fração

molar média fica em torno de 98%. Assim, propriedades físico-químicas como viscosidade, calor específico e massa específica foram avaliadas considerando que a fase líquida fosse composta apenas por propano.

Viscosidade da fase líquida (μ_L): A viscosidade da fase líquida é dada pela seguinte equação:

$$\ln(\mu_{Lsat}) = A + B/T + C.T + D.T^2 \tag{3.35}$$

sendo a viscosidade dada em cP (centipoise) e a temperatura em K e onde os respectivos coeficientes estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Coeficientes para o cálculo da viscosidade do líquido saturado, conforme Equação 3.35.

Temperatura	Pressão	Composição	*A*	*B*	*C*	*D*
86<*T*<369K	atmosférica	propano puro	-7,764	721,9	0,02381	-4,665e-5

Fonte: Tabela 9-8, REID (1987).

A viscosidade obtida através da Equação 3.35 é válida para pressão atmosférica. A correção (LUCAS, 1981) referente à variação de pressão é dada pela seguinte relação:

$$\frac{\mu_L}{\mu_{Lsat}} = \frac{1 + B'.(P_r / 2{,}118)^{A'}}{1 + C'.\omega.P_r} \tag{3.36}$$

sendo:

$$A' = 0{,}9991 - [4{,}674.10^{-4} / (1{,}0523.T_r^{-0{,}03877} - 1{,}0513)]$$

$$B' = [0{,}3257 / (1{,}0039 - T_r^{2{,}573})^{0{,}2906}] - 0{,}2086$$

$$C' = -0{,}0792 + 2{,}162.T_r - 13{,}404.T_r^2 + 44{,}171.T_r^3 - 84{,}83.T_r^4 + 96{,}121.T_r^5 - 59{,}813.T_r^6 + 15{,}672.T_r^7$$

ω - fator acêntrico do propano.

T_r - temperatura reduzida

P_r - pressão reduzida

μ_{Lsat} - viscosidade do líquido à pressão atmosférica, (cP)

μ_L - viscosidade corrigida, (cP)

Calor específico da fase líquida (cp_L): O calor específico é dado pela Equação 3.37, proposta por THOMSON (PERRY, 1999).

$$cp_L = \frac{C_1^2}{t} + C_2 - (2.C_1.C_3).t - (C_1.C_4).t^2 - (C_3^{2/3}).t^3 - (C_3.\frac{C_4}{2}).t^4 - (C_4^{2/5}).t^5 \qquad (3.37)$$

sendo:

$t = (1-T_r)$

T_r - temperatura reduzida.

O calor específico é dado em J/(kmol.K) e a temperatura em K, sendo os parâmetros da Equação 3.37 dispostos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Coeficientes para o cálculo do calor específico, conforme Equação 3.37.

Temperatura	Composição	C_1	C_2	C_3	C_4
85<*T*<350K	propano puro	62,983	1,1363e5	633,21	873,46

Coeficientes de difusão no líquido ($D_{L,i}$): Na fase líquida, foi considerada difusão binária dos reagentes no propano puro. Os coeficientes de difusão binária foram determinados através da equação proposta por WILKE e CHANG (REID, 1987).

$$D_{AB} = \frac{7{,}4.10^{-10}.T.(\overline{M}_B.X)^{1/2}}{\mu_{.L} V_A^{0,6}} \qquad (3.38)$$

sendo:

D_{AB} - coeficiente de difusão de A em B. (cm^2/s)

T - temperatura, (K)

μ_L - viscosidade do solvente , (poises)

X - parâmetro de associação do solvente, (1 para ambos reagentes)

V_A - volume molar do soluto, (13,75 e 81,79 cm^3/gmol para hidrogênio e propeno, respectivamente)

$\overline{M}_B$ - massa molar do solvente (44, 094 g/gmol)

Massa específica da fase líquida (ρ_L): A massa específica da fase líquida é dada através de uma relação obtida dos resultados de YOUNGLOVE (1987).

$$\rho_L = A''.T + B'' \tag{3.39}$$

sendo a massa específica dada em kg/m^3 e a temperatura em K, onde os respectivos coeficientes estão dispostos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Coeficientes utilizados no cálculo da massa específica do líquido, segundo Equação 3.39

Temperatura	Pressão	composição	A”	B”
300 < *T* < 340K	operação	propano puro	-2,0021	1097,4

Pressão de vapor do propano (Pl_3) : A pressão de vapor do propano puro é dada pela expressão

$$Pl_3 = \left(\exp(C1 + \frac{C2}{T}) + C3.\ln(T) + C4.T^{C5} \right).10^{-5} \tag{3.40}$$

sendo a pressão de vapor dada em bar e a temperatura em K, onde os respectivos coeficientes estão dispostos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Coeficientes para o cálculo da pressão de vapor do propano (Equação 3.40).

Temperatura	Composição	C1	*C2*	*C3*	*C4*	*C5*

86<*T*<380K	propano puro	59,078	-3492,6	-6,0669	1,09e-5	2

Fonte: tabela 2-6, PERRY (1999).

Calor de reação ($-\Delta H_R$): Como mencionado anteriormente o reator de hidrogenação é provido de isolamento térmico. Considerando que este isolamento seja perfeito todo o calor gerado pela reação de hidrogenação resultará num aumento de temperatura da fase líquida. A relação entre o aumento de temperatura da fase líquida e a taxa de reação é dada através do balanço de energia pseudo-homogêneo representado anteriormente pela Equação 3.29:

$$\rho_L . U_L . cp_L \frac{dT}{dz} = (-\Delta H_R).(-R_A).a_p \tag{3.29}$$

Já a relação entre a variação da concentração de propeno e a taxa de reação é dada pela substituição da Equação 3.24 na Equação 3.23:

$$U_L \frac{d(C_{L,2})}{dz} = -k_{c,2} a_p . (C_{L,2} - C_{S,2}) \tag{3.23}$$

$$k_{c,2} a_p . (C_{L,2} - C_{S,2}) = (-R_A).a_p \tag{3.24}$$

resultando em:

$$\frac{d(C_{L,2})}{dz} = \frac{-(-R_A).a_p}{U_L} \tag{3.41}$$

Onde a substituição da Equação 3.41 na Equação 3.29 resulta em

$$\rho_L . cp_L \frac{dT}{dz} = -(-\Delta H_R).\frac{dC_{L,2}}{dz}$$

como os dois termos estão divididos por *dz*, tem-se:

$$\rho_L . cp_L . dT = -(-\Delta H_R).dC_{L,2} \tag{3.42}$$

Partindo da Equação 3.42 e tomando ρ_L, cp_L e $(-\Delta H_R)$ iguais ao valor médio obtido entre o intervalo T_0 e T_L pode-se escrever que

$$\int_{T_0}^{T_L} dT = \frac{-(-\Delta H_R)}{\rho_L cp_L} \int_{C_{L,2,0}}^{C_{L,2,L}} dC_{L,2} \tag{3.43}$$

onde:

T_0 e T_L - são as temperaturas na entrada *(z=0)* e na saída *(z=L)* do reator

$C_{L,2,0}$ e $C_{L,2,L}$ - são as concentrações de propeno na entrada *(z=0)* e na saída *(z=L)* do reator

Assumido conversão total do propeno no interior do reator ($C_{L,2,L}$ = 0) e integrando a Equação 3.43 obtém-se que

$$T_L - T_0 = \frac{(-\Delta H_R)}{\rho_L . cp_L} C_{L,2,0} \tag{3.44}$$

Através da Equação 3.44 pode-se concluir que – caso as hipóteses assumidas estejam corretas – a variação total de temperatura no leito e a concentração de propeno na carga do reator apresentam uma relação linear, onde o coeficiente angular desta é dado pela razão $\frac{(-\Delta H_R)}{\rho_L . cp_L}$. Este comportamento pode ser observado na Figura 3.7, onde estão dispostos dados de planta correlacionando o aumento total de temperatura (T_L-T_0) em função da concentração de propeno na alimentação do reator de hidrogenação. Com os dados expostos na Figura 3.7, foi possível obter uma reta (apresentada no mesmo gráfico) cujo coeficiente angular foi utilizado para determinar o calor de reação. Os valores médios do calor específico e da massa específica do líquido foram avaliados na temperatura média dos pontos apresentados (325,15K), sendo que os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 3.6.

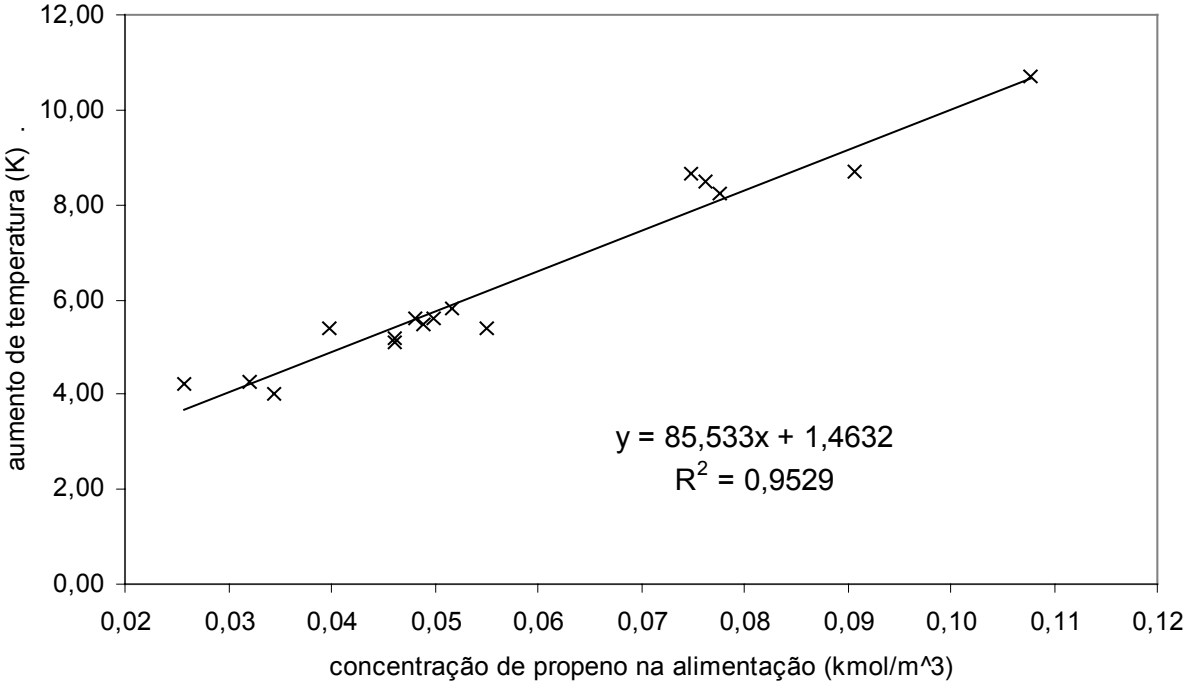

Figura 3.7: Relação entre a concentração de propeno na alimentação do reator e o respectivo aumento total de temperatura ($T_{z=L}$-$T_{z=0}$).

Tabela 3.6: Valores utilizados na obtenção do calor de reação. As propriedades médias foram obtidas para T=325,15 K.

Coeficiente linear ($(m^3.K)/kmol$)	cp_L (kJ/(kg.K))	ρ_L (kg/m^3)	$(-\Delta H_R)$ (kJ/kmol)
85,533	3,084	446,42	117760

Na literatura pesquisada não foi encontrado estudo algum acerca da reação de hidrogenação de propeno em fase líquida sobre catalisador de níquel/óxido de níquel. Todavia, em 1970, COX e PILCHER utilizando a técnica de hidrogenação calorimétrica, determinaram o calor de reação para a hidrogenação de propeno em fase gasosa nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). O valor obtido por COX e PILCHER (1970) foi de -125000 kJ/kmol. Embora as condições operacionais do sistema em estudo sejam distintas das condições experimentais utilizadas por estes autores pode-se dizer que o valor ajustado através dos dados de planta é coerente. Outra conclusão importante é que a relação linear apresentada através dos dados de planta entre o aumento total de temperatura e a concentração de propeno da alimentação demonstra que as hipóteses que originaram o balanço de energia pseudo-homogêneo representado pela Equação 3.29 são consistentes. Cabe salientar que o único valor médio estimado no modelo desenvolvido foi o calor de reação.

Parâmetros do leito e das partículas catalíticas (ε_{bed}, *dp*, a_p, *L/D*): Os parâmetros referentes ao leito e às partículas catalíticas consideradas no modelo estão dispostos na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Parâmetros físicos do leito e das partículas catalíticas.

Parâmetro	valor	fonte
ε_{bed}	0,332	fabricante
dp (m), diâmetro equivalente	$7{,}27\times10^{-3}$	medido
$a_p = \left(\frac{6(1-\varepsilon_{bed})}{dp}\right)$, ($m^2_{\text{superfície externa}}/m^3_{\text{leito}}$)	551,3	SHAH (1979)
L/D (razão entre o comprimento e o diâmetro do reator)	4	-

3.6 IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO

As equações apresentadas até este ponto compõem o modelo do sistema de hidrogenação de propeno. O conjunto, formado por equações algébrico-diferenciais, foi implementado no simulador gPROMS v2.0 (PANTELIDES, 1996). Na discretização da direção axial foi utilizado o método das diferenças finitas à esquerda com aproximação de segunda ordem, sendo que para a resolução do sistema de equações algébricas resultante foi utilizado o método numérico de Newton-Raphson. Para a solução do sistema de equações algébricas utilizou-se uma tolerância relativa de 10^{-8} e uma tolerância absoluta de 10^{-10}, como critérios de convergência.

Como apresentado anteriormente, o modelo está dividido em 3 seções distintas: Misturador (MIST), Leito *Trickle* (LT) e Leito Fixo (LF). As seções LT e LF representam o leito do reator, sendo que cada uma destas seções foi discretizada em 100 intervalos iguais. Na atual situação de operação do sistema de hidrogenação (situação modelada), o comprimento total do leito (L) está dividido da seguinte forma: 35% corresponde ao LT e 65% corresponde ao LF. Desta forma, a discretização do leito ficou distribuída da seguinte maneira: os 100 intervalos correspondentes ao LT com tamanho de $0{,}0035L$ e os 100 intervalos correspondentes ao LF com tamanho de $0{,}0065L$. A determinação do número de intervalos utilizados na discretização axial foi baseada na estabilidade numérica apresentada pelo sistema. Para quantidades menores que 100 intervalos por seção foi observado que o sistema – mesmo com boas estimativas iniciais – apresentava dificuldades para atingir a convergência. Já com 100 intervalos por seção o sistema apresentou maior facilidade para convergir e menor dependência das estimativas iniciais. Para uma maior quantidade de intervalos por seção verificou-se que os resultados obtidos não eram alterados.

As estimativas iniciais foram obtidas através da simulação do sistema de hidrogenação modificado. Neste modelo modificado, o reciclo é considerado como uma corrente de alimentação. Desta forma a resolução numérica do sistema fica bastante

simplificada, uma vez que, sem o reciclo, a característica interativa do sistema é excluída (ver Figura 3.8). Os resultados da simulação do modelo simplificado foram utilizados como estimativas iniciais para a resolução do modelo completo (com reciclo). As condições de operação utilizadas na simulação do modelo simplificado são as mesmas referentes ao *Caso Base* que é apresentado no Capítulo 4 (Tabela 4.1).

A Figura 3.8 apresenta um esquema simplificado do modelo desenvolvido onde estão dispostas as principais funções de cada seção. Através deste esquema pode-se perceber que a resolução do sistema requer cálculos interativos pois, devido à existência do reciclo, a composição e a temperatura da saída do reator (saídas do LEITO FIXO) são variáveis utilizadas no MISTURADOR para a determinação das características de alimentação.

3.7 CONCLUSÕES

Baseado nas condições operacionais apresentadas neste capítulo e juntamente com os modelos cinético e termodinâmico discutidos no Capítulo 2 foi desenvolvido um modelo matemático estacionário para o Sistema de Hidrogenação de Propeno cuja as características principais são:

a) taxa da reação de hidrogenação representada por uma expressão cinética do tipo potência de primeira ordem em relação a concentração do propeno, sendo considerado que a reação ocorre apenas na superfície externa das partículas catalíticas;
b) o comportamento termodinâmico do reator é representado através de dados experimentais de equilíbrio do sistema binário hidrogênio-propano;
c) as propriedades físico-químicas necessárias para a modelagem do Sistema são avaliadas considerando que a fase líquida é composta por propano puro;
d) os parâmetros de transferência de massa são avaliados através de correlações propostas na literatura consideradas adequadas para as características hidrodinâmicas do leito;

e) o único parâmetro ajustado do modelo é o calor de reação, sendo que o ajuste foi realizado através de dados de planta relacionando a concentração de propeno na alimentação com a variação total de temperatura do reator associados a equações fundamentais da modelagem proposta.

Entradas do modelo: Vazão e composição da carga virgem (F_{C3}, $x_{C3,i}$);
Pressão de operação (P);
Temperatura da alimentação (T_0);
Razão de Reciclo (RR);

⇓

Misturador:

Função: Com as entradas do modelo e com a temperatura e composição da saída do leito (vindas do Leito Fixo) são determinadas as variáveis de entrada do reator de (T_0, P, $C_{L,i,0}$, F_{carga}), onde T_0 e $C_{L,i,0}$ são as condições de contorno (para z=0) do LEITO TRICKLE.

⇓

Leito *Trickle*:

Função: Desenvolver os perfis de concentração dos reagentes no líquido e na superfície catalítica, perfil de temperatura e o perfil da concentração de saturação do hidrogênio. Os valores das concentrações dos reagentes (fase líquida e na superfície catalítica) e da temperatura referentes à interface com o leito inundado ($z=L_{interface}$) são as condições de contorno do Leito Fixo.

⇓

Leito Fixo:

Função: Similar ao Leito *Trickle* desenvolve os perfis das variáveis na parte inundada do leito. A temperatura e a composição do líquido na saída do Leito Fixo são utilizadas no Misturador para o cálculo das variáveis de entrada do reator.

Saídas do modelo: Perfis de concentração dos reagentes na fase líquida e na superfície das partículas catalíticas;
Perfil de temperatura;
Consumo de hidrogênio;
Quantidade de calor que o sistema de troca térmica deve remover (Q);

Figura 3.8: Representação esquemática simplificada das seções do modelo.

4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com o modelo desenvolvido nos Capítulos 2 e 3 para a representação do sistema de hidrogenação de propeno. O objetivo inicial desta discussão é demonstrar que a modelagem desenvolvida reproduz adequadamente as principais características do reator de hidrogenação. Uma vez validado o modelo, é apresentada uma análise da importância dos vários fenômenos envolvidos no reator de hidrogenação, onde a transferência de massa líquido-partícula do propeno apresenta-se como a etapa controladora da taxa global de reação. Finalizando este capítulo, há um estudo sobre a influência das principais variáveis do processo no desempenho do reator.

4.1 ANÁLISE DO MODELO

As equações apresentadas nos Capítulos 2 e 3 constituem o modelo desenvolvido para representar o Sistema de Hidrogenação de Propeno. O modelo foi desenvolvido baseado em hipóteses, anteriormente discutidas, consideradas consistentes com as condições operacionais do reator. A discussão que segue visa demonstrar a capacidade do modelo de reproduzir adequadamente o comportamento estacionário do sistema. A análise foi realizada mediante comparação entre dados de planta e resultados gerados pelo modelo. As condições de operação utilizadas na simulação estão dispostas na Tabela 4.1. Visando

facilitar a discussão que segue foi adotada a denominação "*Caso Base*" para o conjunto de condições operacionais apresentadas na Tabela 4.1. O *Caso Base* representa a situação operacional mais comum observada na prática industrial do sistema de purificação sendo, portanto, a situação operacional mais indicada para validar o modelo. Os valores apresentados na Tabela 4.1 representam médias correspondentes a 16 dias de operação do Sistema de Hidrogenação.

Tabela 4.1: Condições operacionais utilizadas na simulação do *Caso Base*

VARIÁVEL		VALOR
Pressão, P, (bar)		25,5
Temperatura da carga, T_0, (K)		324,15
Vazão do reciclo, $M_{Reciclo}$, (kg/h)		38000
Dados da carga virgem:	Vazão, M_{C3}, (kg/h)	1372
	Composição (%molar)	13,84 % de propeno
		86,16 % de propano

Os perfis de concentração de propeno e hidrogênio no líquido, juntamente com o perfil de temperatura, são as variáveis do sistema utilizadas neste capítulo para explorar, através do modelo proposto, o desempenho do reator.

O perfil de concentração de propeno no líquido foi escolhido porque o objetivo do sistema é a eliminação total do propeno existente através da reação de hidrogenação. Entretanto, apesar da importância do conhecimento da concentração deste componente, o reator de hidrogenação não possui algum dispositivo de monitoramento direto desta variável ao longo do seu comprimento. Este fato impossibilitou uma comparação direta entre resultados de planta e os da simulação para esta variável. Todavia, através do monitoramento da temperatura realizado pelos 4 termopares distribuídos ao longo do leito, foi possível avaliar indiretamente como se comporta o perfil de concentração do propeno. A correlação entre estas duas variáveis está baseada no fato de que o calor responsável pelo

aumento da temperatura é liberado à medida que o propeno é consumido pela reação de hidrogenação, conforme discutido no Capítulo 3.

O perfil de concentração de hidrogênio na fase líquida, como discutido no Capítulo 2, é outra importante variável para a compreensão do funcionamento do reator. Tal importância reside principalmente em dois aspectos: o hidrogênio é o reagente gasoso da reação e o controle de pressão do reator é realizado através da admissão deste reagente. Demonstra-se neste capítulo que a temperatura e a pressão exercem grande influência no perfil de concentração do hidrogênio, sendo que o mesmo comportamento não foi observado para a concentração de propeno.

Os resultados referentes ao *Caso Base* estão dispostos nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3. Na Figura 4.1 são mostrados os perfis de temperatura e concentração dos reagentes na fase líquida. As linhas verticais tracejadas representam a posição das 4 tomadas de temperatura existentes ao longo do leito. Os perfis de concentração estão associados ao eixo esquerdo enquanto que a variação de temperatura ($T_Z - T_0$) está relacionada com o eixo direito. A posição longitudinal do reator é dada em função do comprimento adimensional (z/L). Nesta figura, toda a extensão do leito está sendo representada, sendo que a posição $z/L = 0{,}35$ – que coincide com a posição do segundo termopar – representa a localização da interface entre o leito *trickle* e o leito inundado.

Através da Figura 4.1 pode-se perceber que as variações significativas dos perfis ocorrem até a posição do segundo termopar (z/L=0,35). Todavia, variações ocorrem em toda a extensão do leito, porém, devido à diferença de escala, este comportamento não pode ser observado numa mesma figura. A Figura 4.2 representa o perfil de concentração do propeno na região de leito inundado ($0{,}35 < z/L < 1$). Uma comparação entre as Figuras 4.1 e 4.2 evidencia a interferência da escala na interpretação correta dos perfis.

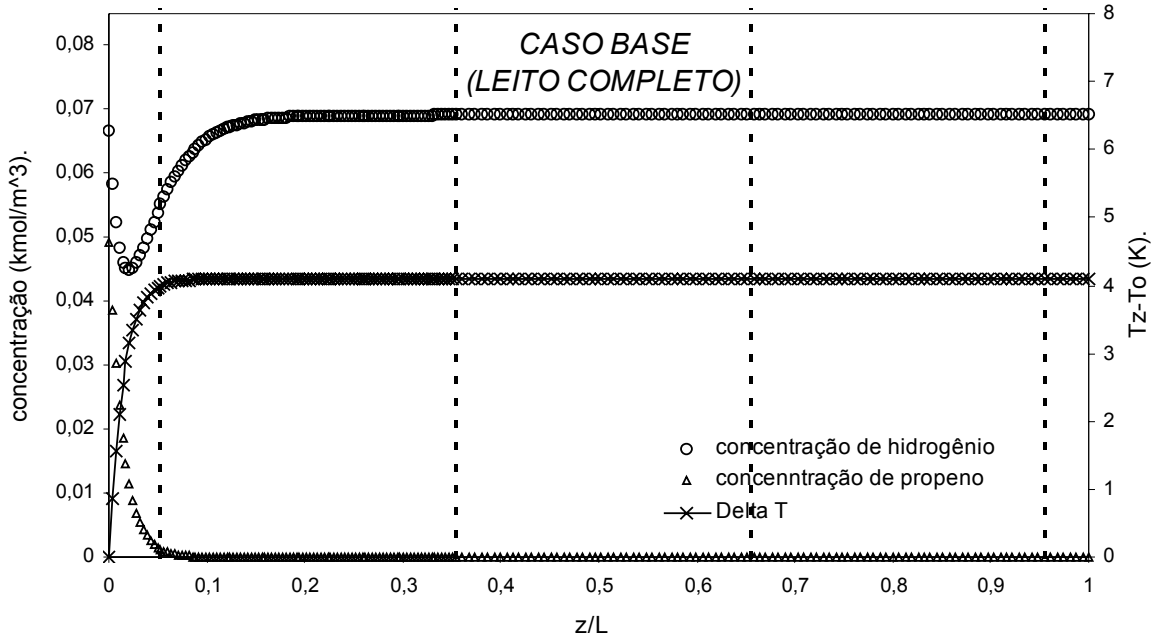

Figura 4.1: Perfis de concentração dos reagentes na fase líquida e variação de temperatura ($T_Z - T_0$) para o *Caso Base*, considerando toda a extensão do leito (as linhas tracejadas indicam as posições relativas das leituras de temperatura).

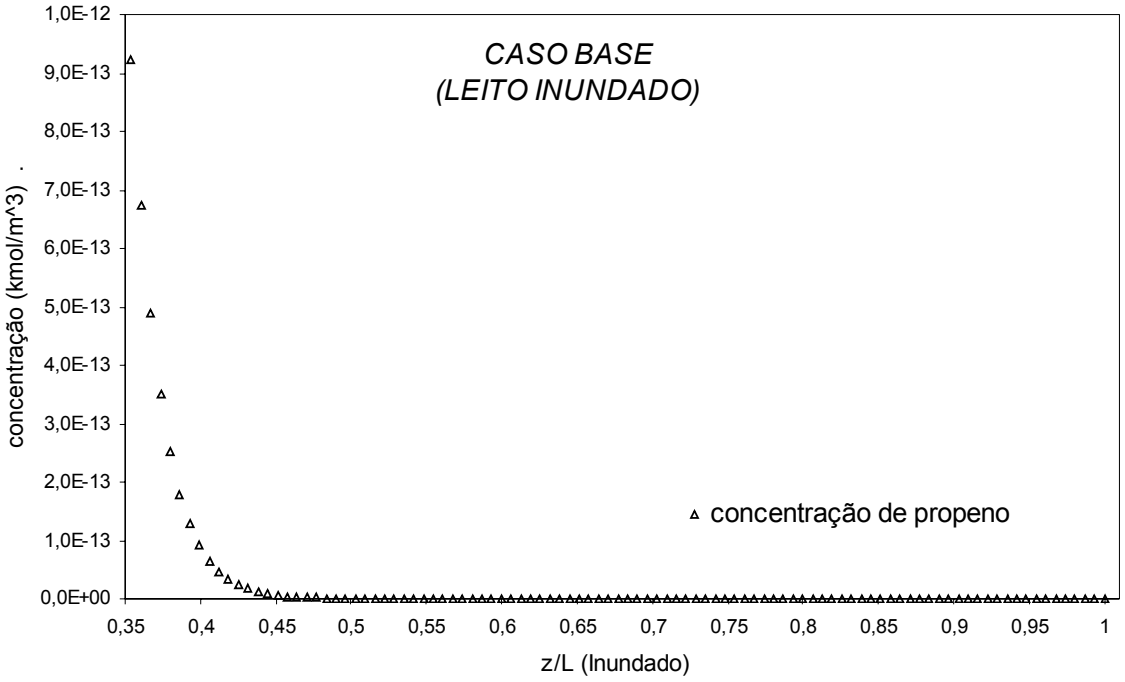

Figura 4.2: Perfil de concentração de propeno na fase líquida referente ao leito inundado ($0{,}35 < z/L < 1$) nas condições do *Caso Base*.

Entretanto, apesar da variação existente em todo o leito, entende-se que a região referente ao leito *trickle* ($0 < z/L < 0{,}35$) representa a zona de interesse para a análise do

desempenho do reator. De fato, considerando a precisão dos dados de planta, as variações apresentadas na Figura 4.2 não podem ser usadas para análise. Desta maneira, as figuras apresentadas a partir deste ponto são referentes à extensão do leito *trickle*.

4.1.1 *Caso Base*: comparação entre dados de planta e resultados de simulação

A Figura 4.3 apresenta os perfis resultantes da simulação do *Caso Base*. O primeiro ponto a ser discutido é a relação entre a variação da concentração de propeno e a variação de temperatura (Delta T). As curvas demonstram que o aumento da temperatura está associado de forma linear ao consumo de propeno.

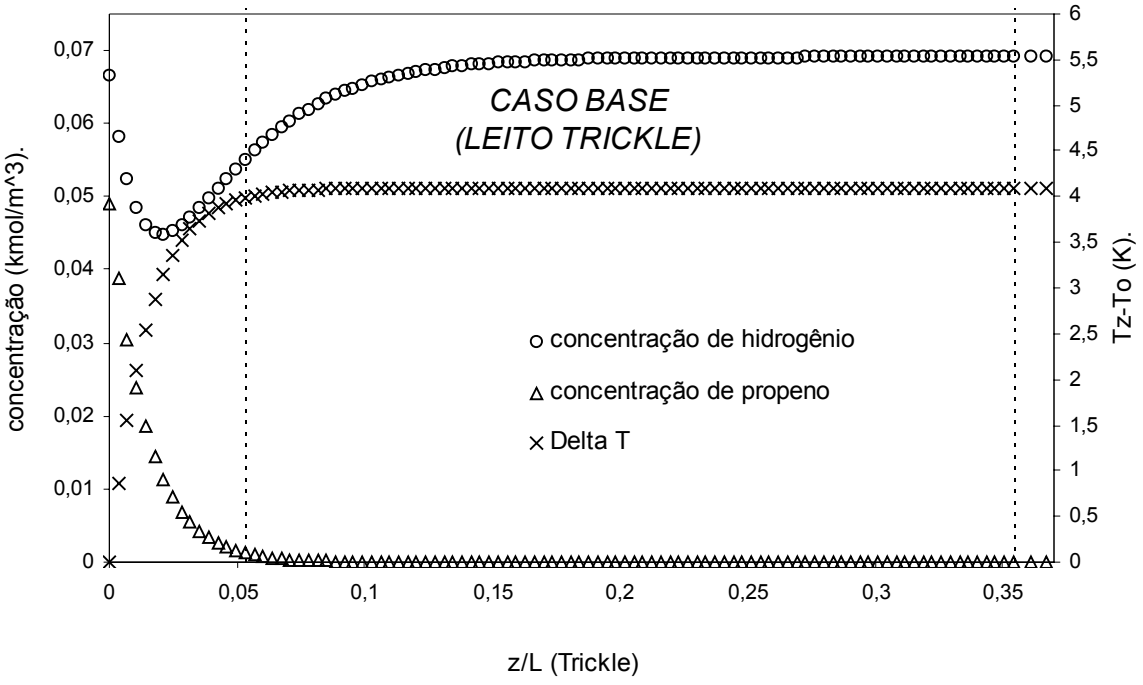

Figura 4.3: Perfis de concentração dos reagentes na fase líquida e variação de temperatura para o *Caso Base* considerando a região de escoamento *trickle* (as linhas tracejada indicam as posições relativas dos dois termopares existentes na região *trickle*).

A relação linear fica explícita na Figura 4.4, onde é representada a correlação entre as duas variáveis para o *Caso Base*. Como apresentado no Capítulo 3, a linearidade entre a

concentração de propeno na fase líquida e a variação de temperatura foi verificada no reator industrial. Naquele Capítulo este comportamento foi utilizado para estimar o calor de reação ($-\Delta H_R$) através de dados de planta, relacionando diferentes concentrações de propeno com os respectivos aumentos de temperatura.

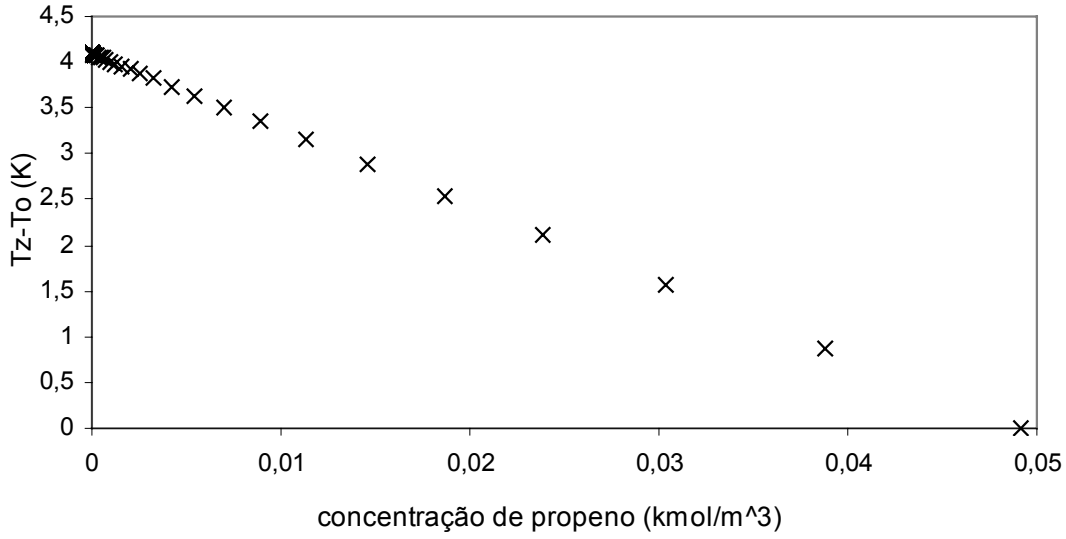

Figura 4.4: Relação entre a concentração de propeno na fase líquida e o aumento de temperatura para o *Caso Base.*

Voltando a Figura 4.3 percebe-se que os perfis de concentração de propeno e temperatura apresentam bruscas variações no início do leito. Tais variações indicam que

grande parte da reação de hidrogenação se desenvolve na porção inicial do reator. Na posição referente ao primeiro termopar (z/L=0,053), representada pela linha vertical tracejada, as variáveis estão próximas do seu limite final, sendo que, aproximadamente, 97,5% do propeno já foi consumido pela reação. A comparação destes resultados com os dados de planta é realizada na Figura 4.5, onde estão representados o aumento de temperatura calculado e os valores de planta referentes aos dois primeiros termopares do leito. Percebe-se que os dados de planta estão muito próximos do perfil de temperatura calculado, o que caracteriza uma boa representação do comportamento do reator pelo modelo. Uma comparação equivalente não pode ser feita para o perfil de concentração de propeno, uma vez que a composição não é monitorada ao longo do leito. Todavia, devido à relação existente entre a concentração de propeno e a temperatura, pode-se dizer que o perfil de concentração de propeno, apresentado na Figura 4.3, corresponde ao comportamento do reator industrial.

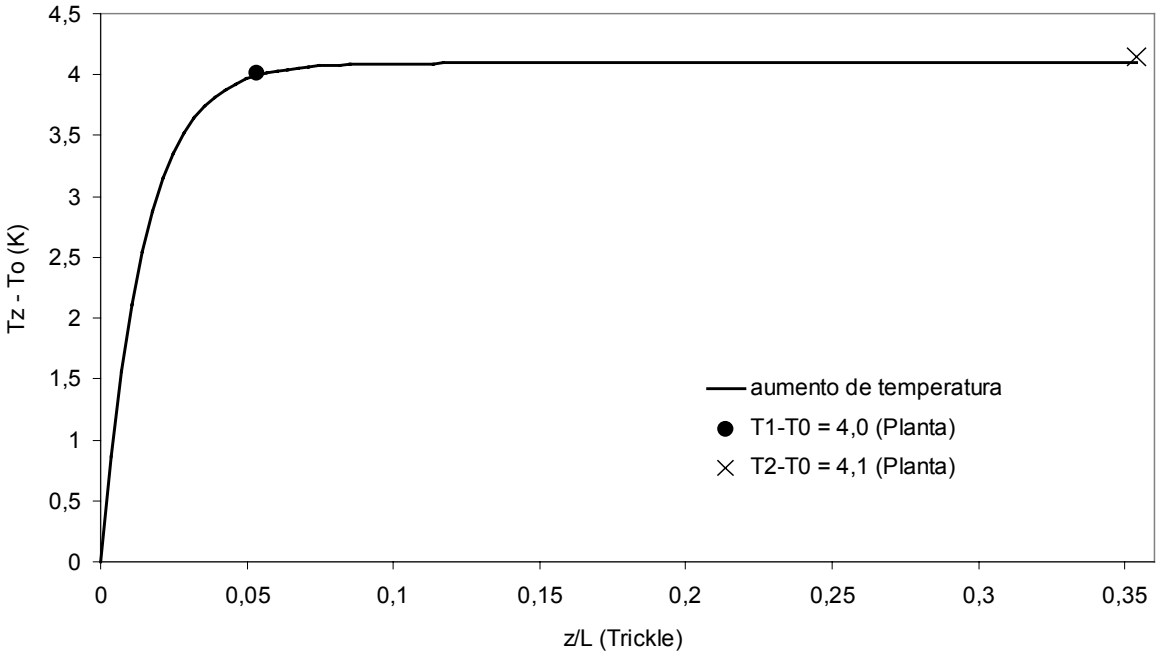

Figura 4.5: Comparação entre o aumento de temperatura calculado para o *Caso Base* e os valores de planta referentes aos dois primeiros termopares (T1 e T2).

Além dos perfis de concentração de propeno e da variação de temperatura, a Figura 4.3 apresenta o comportamento da concentração de hidrogênio na fase líquida (reagente

gasoso). O perfil apresentado demonstra que o hidrogênio se comporta de maneira mais complexa que o propeno. Esta maior complexidade está associada ao transporte de massa gás-líquido responsável pela contínua transferência do reagente da fase gasosa para a fase líquida ao longo da região de escoamento *trickle*. Na porção inicial do leito, a concentração de hidrogênio sofre uma queda acentuada. Esta queda é resultado da alta taxa de reação que, nesta região, é superior a taxa de reposição do componente feita pelo transporte de massa gás-líquido. Entretanto, a variação de velocidade de consumo do propeno ao longo do leito faz com que a taxa de retirada do hidrogênio da fase líquida diminua até equiparar-se à taxa de reposição. Este ponto de igualdade é representado pelo ponto de mínimo existente no perfil de concentração de hidrogênio ($z/L \approx 0{,}02$). Depois deste ponto, a taxa de reposição torna-se maior do que a taxa de consumo, fazendo com que a concentração de hidrogênio da fase líquida aumente até atingir um valor máximo representado pela condição de saturação nas condições de operação. Uma comparação entre a concentração de hidrogênio na fase líquida e a condição de saturação ao longo do leito pode ser visualizada na Figura 4.6. Nesta figura percebe-se que a curva de saturação apresenta um decaimento acentuado até a posição referente ao primeiro termopar ($z/L = 0{,}053$), sendo que após este ponto a curva apresenta uma pequena variação até atingir um patamar. Este comportamento se deve ao aumento de temperatura que, como discutido anteriormente, é mais pronunciado na porção inicial do leito. Os resultados apresentados indicam um grande excesso do reagente gasoso quando comparado à concentração de propeno. De fato, a concentração de hidrogênio se aproxima muito da máxima concentração possível, a de saturação. Esta situação se deve basicamente ao fato de que a pressão do reator é controlada pela entrada do reagente gasoso. Desta maneira a fase gasosa funciona como uma fonte "inesgotável" de hidrogênio para a fase líquida, fazendo com que a condição de saturação seja sempre a condição final da fase líquida.

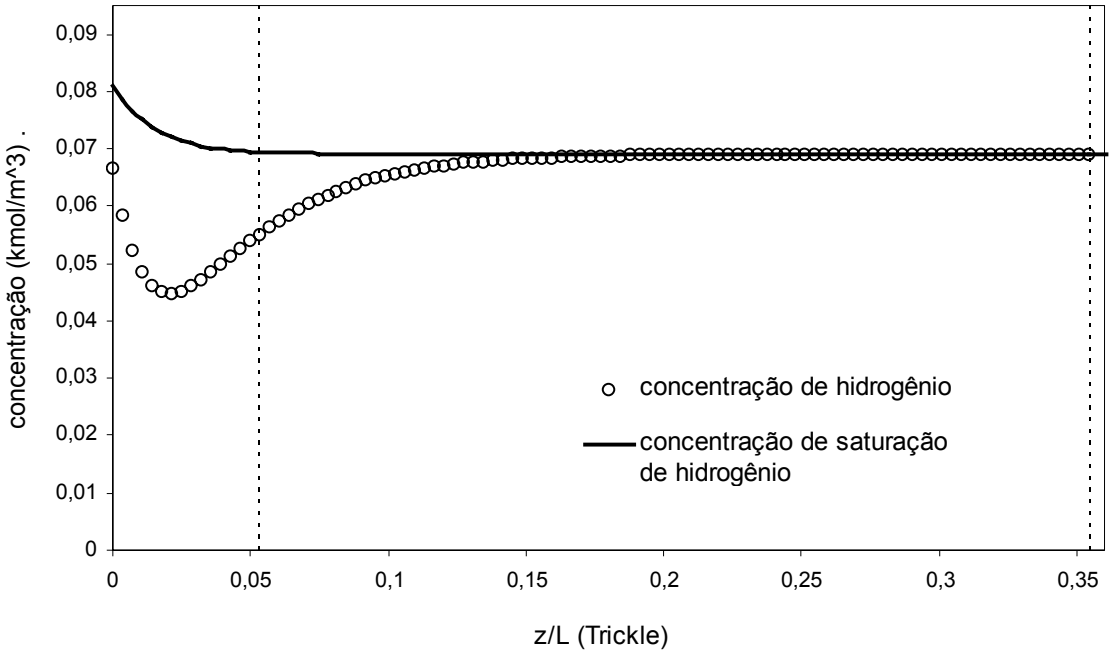

Figura 4.6: Comparação entre o perfil de concentração de hidrogênio na fase líquida e a condição de saturação (*Caso Base*). As linhas tracejadas representam as posições relativas dos termopares na região de escoamento *trickle*.

No Capítulo 2 foi desenvolvido um modelo para representar a condição de saturação (naquele Capítulo denominada condição de equilíbrio). Na discussão apresentada no Capítulo 2, os resultados calculados pelo modelo desenvolvido foram comparados com resultados de planta referentes a concentração do hidrogênio na saída do reator. Percebe-se neste ponto que tal comparação foi adequada, pois a concentração de hidrogênio na saída do reator representa, de fato, a concentração de saturação. Os resultados apresentados no Capítulo 2 (Tabela 2.5) demonstram a capacidade do modelo de reproduzir adequadamente o comportamento da concentração de saturação de hidrogênio ao longo do reator. Pelo mesmo motivo apresentado para o perfil de concentração de propeno – a não existência de monitoramento da concentração no interior do reator – o comportamento da concentração de hidrogênio ao longo do leito não pode ser comparado diretamente com valores de planta. Uma comparação indireta, similar à realizada para avaliar a concentração de propeno, não seria precisa devido à grande influência da transferência de massa gás-líquido no perfil de concentração de hidrogênio e ao pouco efeito que isto causa no perfil de concentração de propeno, como é mostrado na próxima seção. Desta maneira, pode-se afirmar apenas que a concentração de saída está coerente com os resultados de planta.

Todavia, caso existam desvios do comportamento apresentado pelo modelo, os mesmos não devem modificar a forma do perfil de concentração de hidrogênio, ou seja, uma queda brusca até um mínimo (início do leito, $z/L<0,2$) seguida do aumento da concentração até a situação de saturação. Sendo que os desvios, caso existam, devem alterar a intensidade das variações do perfil de concentração, modificando a forma da região do ponto de mínimo. A parte posterior ao ponto de mínimo é a mais suscetível a sofrer alterações, pois a intensidade com a qual a concentração de hidrogênio tende a condição de saturação – e, portanto, a variação desta região – está fortemente relacionada com o a transferência de massa gás-líquido. Entretanto, estes comentários sobre o comportamento do perfil de hidrogênio não podem ser confirmados por algum dado de planta disponível, servindo apenas como hipóteses sobre o comportamento da concentração de hidrogênio ao longo do reator.

Neste ponto, depois de apresentado o comportamento das concentrações dos reagentes, cabe uma discussão acerca da equação cinética utilizada na modelagem do sistema. No Capítulo 2 foi desenvolvida uma equação do tipo potência para representar a reação de hidrogenação de propeno. Tal equação cinética expressa a taxa de reação em função da massa de catalisador, forma esta, normalmente utilizada para representar reações heterogêneas. Todavia, no Capítulo 3, onde se desenvolveu o modelo do sistema, a taxa de reação foi expressa em função da superfície externa das partículas. As razões que levaram a tal modificação, passam a ser relatadas.

Em uma primeira etapa, não detalhada neste trabalho, foi desenvolvida uma modelagem heterogênea, onde eram considerados os efeitos de reação-difusão dentro da partícula catalítica. Para este modelo heterogêneo, a taxa de reação era dada em função da massa de catalisador. Entretanto, a modelagem heterogênea não conseguiu representar adequadamente os dados de planta, o que pode ser explicado através da elevada atividade apresentada pelo catalisador durante os experimentos cinéticos. Esta elevada atividade faz com que o catalisador apresente uma efetividade interna muito baixa, quando na forma de

pellets. Segundo SATTERFIELD (1970), partículas com geometria esférica podem ser avaliadas através do módulo sugerido por Wagner (1945):

$$\Phi_{esférica} = \frac{r^2}{D_{eff}}\left(-\frac{1}{V_c}\frac{dn}{dt}\right)\frac{1}{C_S} \tag{4.1}$$

onde:

$\Phi_{esférica}$ - Módulo de Wagner para partículas esféricas

r- raio da partícula catalítica, (cm)

D_{eff} - difusividade efetiva do componente considerado dado pela relação

$D_{eff} = D_{AB}.\frac{\varepsilon_{pellet}.\sigma}{\tau}$, ($cm^2/s$)

ε_{pellet} - porosidade do *pellet*

σ - fator de constrição

τ - tortuosidade

$\left(-\frac{1}{V_c}\frac{dn}{dt}\right)$ - taxa observada da reação por unidade de volume de partícula de catalisador, (gmol/($cm^3_{catalisador}$.s))

C_S – concentração do componente na superfície externa do catalisador, (gmol/cm^3)

Visando avaliar a efetividade interna das partículas catalíticas através da expressão proposta por SATTERFIELD (1970) foi realizado um experimento cinético similar aos descritos no Capítulo 2, porém com uma partícula inteira. Os resultados experimentais, juntamente com os demais parâmetros utilizados na determinação do Módulo de Wagner, podem ser observados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Dados utilizados na avaliação do Módulo de Wagner das partículas catalíticas.

Parâmetro	Valor	Origem
dp=2r (cm)	0,727	medido

ε_{pellet}	0,51	fabricante
σ	0,8	HILL (1976)
τ	6	SATTERFIELD (1970)
D_{eff} (cm^2/s)	$1{,}18 \times 10^{-5}$, para 328 K	SATTERFIELD (1970)
$\left(-\frac{1}{V_c}\frac{dn}{dt}\right)$ ($gmol/(cm^3_{catalisador}.s)$)	$8{,}82 \times 10^{-6}$	experimental
C_S ($gmol/cm^3$)	$5{,}88X10^{-5}$	experimental (aproximado pela concentração inicial do experimento)

A aplicação dos valores da Tabela 4.2 na Equação 4.1 resultou num Módulo de Wagner $\left(\Phi_{esférica}\right)$ 1680, o que representa um valor maior do que os limites encontrados nos diagramas destinados à representação da efetividade interna como uma função do Módulo de Wagner (geralmente $\Phi = 1000$ corresponde a efetividades internas entre 0,01 e 0,1). É importante ressaltar que o valor encontrado é aproximado, uma vez que a expressão utilizada refere-se à partículas esféricas (as partículas industriais são cilíndricas) e que a concentração de propeno na superfície foi aproximada pela concentração inicial da fase líquida (embora esta aproximação seja conservativa, pois a concentração no seio do líquido será sempre maior que a concentração na superfície). Todavia, mesmo com as aproximações consideradas, o Módulo de Wagner calculado é muito elevado, indicando uma efetividade interna muito baixa das partículas catalíticas o que condiz com o fato experimental observado de que o catalisador industrial é altamente ativo. Então, devido à elevada atividade do catalisador, praticamente toda a reação ocorre na superfície externa das partículas catalíticas. Desta maneira, o perfil radial de concentração de propeno no interior da apresenta uma brusca queda, o que acarretou sérios problemas para as técnicas de discretização radial, no caso a colocação ortogonal em elementos finitos. Tais problemas tornaram a solução numérica da modelagem heterogênea muito imprecisa. Em conseqüência disso, considerou-se que a reação ocorre apenas na superfície externa das partículas catalíticas, sendo esta a razão pela qual a expressão cinética desenvolvida no Capítulo 2 foi modificada.

Outro ponto importante, referente à expressão cinética, está associado à desativação do catalisador. A perda de atividade catalítica não foi considerada explicitamente na modelagem apresentada. Isto foi feito porque o Sistema de Hidrogenação de Propeno não apresentou - dentro do intervalo de operação analisado - alguma variação operacional que indicasse perda de eficiência do reator. Desta maneira, qualquer tentativa de avaliação do comportamento da atividade catalítica com o tempo de operação tornou-se impraticável por falta de dados.

Segundo FOGLER (1999), normalmente a desativação de catalisadores se desenvolve através de 3 mecanismos: *sinterização*, "*fouling*" e *envenenamento*. Dentre estes, provavelmente, os dois últimos podem ser encontrados no Reator de Hidrogenação de Propeno. A pouca probabilidade da desativação por *sinterização* é devida à baixa de temperatura de operação do reator. No entanto, qualquer que seja o mecanismo de desativação presente no reator de hidrogenação, é suficientemente lento para ser ignorado nesta modelagem.

4.2 ANÁLISE DA TAXA GLOBAL DE REAÇÃO

A taxa global de reação é resultante do efeito combinado de todas as etapas físicas e químicas envolvidas no reator. As etapas físicas correspondem aos fenômenos de transferência de massa, enquanto que as etapas químicas estão associadas aos processos envolvidos na reação propriamente dita. A compreensão do funcionamento do sistema de purificação de propano está diretamente ligada à determinação da importância de cada uma destas etapas na taxa global de reação. Para o processo de hidrogenação estudado, as seguintes etapas foram consideradas:

a) transporte de massa gás-líquido para o hidrogênio (etapa física);
b) transporte de massa líquido-partícula para o propeno (etapa física);

c) reação química na superfície das partículas catalíticas (etapa química).

A importância das etapas foi avaliada através da alteração de cada uma delas individualmente, mantendo as demais inalteradas. Assim, para a análise da importância da transferência de massa gás-líquido do hidrogênio, por exemplo, foram mantidas inalteradas as demais etapas sendo, simultaneamente, modificado o coeficiente de transferência de massa gás-líquido. Então, foram comparados os perfis de concentração de propeno da situação original (*Caso Base*) com o perfil resultante da nova situação. As alterações foram feitas através de fatores de multiplicação (*fm*). O perfil de concentração de propeno foi escolhido como critério de avaliação, uma vez que o objetivo do sistema é hidrogenar todo o propeno alimentado, transformado-o em propano.

A alta atividade do catalisador apresentada nos experimentos cinéticos foi verificada na análise da influência da taxa de reação superficial (etapa química) na taxa global. Foram utilizados fatores de multiplicação variando entre 0,1 e 10. Para a situação mais crítica (*fm* = 0,1) os desvios – dados pela Equação 4.1 – variaram entre –0,085 e –6,2%, sendo que o desvio médio ficou em –3,2%. Para a situação onde a taxa de reação considerada foi 10 vezes maior do que a obtida através dos ensaios cinéticos (*fm*=10) nenhum desvio apreciável do perfil de concentração de propeno foi observado (desvios<0,01%). Os pequenos desvios apresentados tornam a comparação gráfica dos perfis resultantes com o perfil do *Caso Base* desnecessária, uma vez que os mesmos são praticamente idênticos. Os resultados obtidos demonstram que a taxa de reação superficial (etapa química) exerce pouca influência na taxa global de consumo de propeno. Isto significa que a reação de hidrogenação que ocorre na superfície das partículas não é a etapa lenta (controladora) do processo, ou seja, o reator não opera sob controle cinético.

$$\text{Desvio } (\%) = 100.\left(\frac{conc.propeno_{CasoBase} - conc.propeno_{\text{mod}}}{conc.propeno_{CasoBase}} \right) \qquad (4.2)$$

onde:

conc.propeno $_{Caso\ Base}$ - é a concentração de propeno referente ao *Caso Base*

conc.propeno $_{mod}$ - é a concentração de propeno referente ao *Caso Base* modificado pelo *fm*.

Na análise da transferência de massa gás-líquido do hidrogênio foi utilizado o mesmo intervalo de variação do fator de multiplicação. Em todo o intervalo analisado os perfis de concentração de propeno não apresentaram desvios significativos (desvios<0,1%). Evidentemente, os perfis de concentração de hidrogênio foram afetados diretamente pelas modificações implementadas no coeficiente de transferência gás-líquido, porém estas alterações no perfil de hidrogênio não afetaram a taxa global de consumo de propeno. Embora o perfil de hidrogênio não seja o foco da presente discussão, é relevante apresentar a influência da transferência de massa gás-líquido no comportamento da concentração de hidrogênio na fase líquida. Na Figura 4.7 estão dispostos os perfis de concentração de hidrogênio associados a diferentes fatores de multiplicação. Através desta figura nota-se que a transferência de massa gás-líquido exerce grande influência no perfil de concentração de hidrogênio. Embora não existam informações experimentais sobre a composição de hidrogênio ao longo do leito, os dados de planta indicam que o hidrogênio está na condição de saturação na saída do leito. Desta maneira, através da análise dos perfis modificados, pode-se concluir que a correlação utilizada para estimar o coeficiente de transferência de massa gás-líquido, apresentada no Capítulo 3, é representativa (mesma ordem de grandeza) da situação industrial, pois a condição de saturação na saída do reator só é atingida para valores de coeficientes de transferência próximos ao estimado. Este fato fica evidenciado nos perfis modificados, onde fatores de multiplicação menores que 0,5 geram perfis onde a condição final de concentração é diferente da condição de saturação. Para fatores de multiplicação maiores que 1, logicamente, a condição de saturação é atingida mais rapidamente, sendo que quanto maior o *fm* menor é o afastamento da concentração de hidrogênio da condição de saturação (perfil representado pela linha tracejada). Para a situação limite superior, *fm* =10, observa-se que ocorre uma mudança na forma do perfil de hidrogênio, representada pelo aumento da concentração no início do leito seguido pelo decréscimo até a condição de saturação. Esta mudança é devido ao fato de que a taxa de transferência de massa gás-líquido é superior a taxa de consumo mesmo no início do leito onde a reação é mais pronunciada.

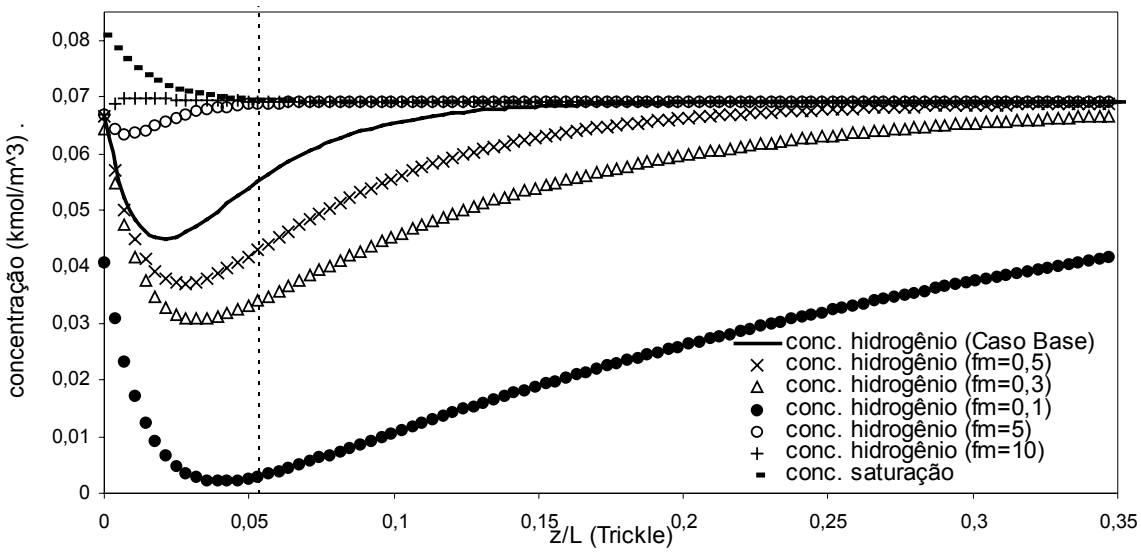

Figura 4.7: Perfis de concentração de hidrogênio na fase líquida para diferentes fatores de multiplicação (*fm*) aplicados à transferência de massa gás-líquido (*Caso Base* corresponde ao *fm* = 1).

Até este ponto nenhuma etapa analisada apresentou influência significativa na taxa global de reação. Desta maneira, a transferência de massa líquido-partícula deve representar a etapa controladora do processo global. Esta conclusão não chega a ser uma surpresa, pois o sistema de hidrogenação de propeno apresenta características operacionais, tais como o controle de pressão através da admissão de hidrogênio e a utilização de um catalisador de alta atividade, que maximizam as taxas das etapas anteriormente analisadas.

A análise do transporte de massa líquido-partícula foi realizada considerando o transporte do propeno. Uma análise dos dois reagentes torna-se desnecessária porque, devido ao excesso de hidrogênio na fase líquida e a diferença de tamanho entre as duas moléculas, a transferência do propeno do seio líquido para a superfície das partículas, certamente, é mais crítica que a transferência do hidrogênio. A diferença de comportamento entre os dois reagentes pode ser visualizada na Figura 4.8, onde são apresentados os perfis de concentração dos reagentes na superfície das partículas catalíticas ao longo do leito *trickle* (perfil de hidrogênio corresponde ao eixo da esquerda e o perfil de propeno ao eixo da direita). Através desta figura pode-se observar que a concentração de hidrogênio na superfície catalítica apresenta variações na região onde a taxa de reação é elevada (início do

leito), sendo que após esta região retorna à condição de saturação (similar ao comportamento apresentado pela concentração do reagente na fase líquida). Já a concentração de propeno na superfície cai de maneira brusca, sendo necessário utilizar uma segunda escala de concentração para representar ambos os perfis numa mesma figura.

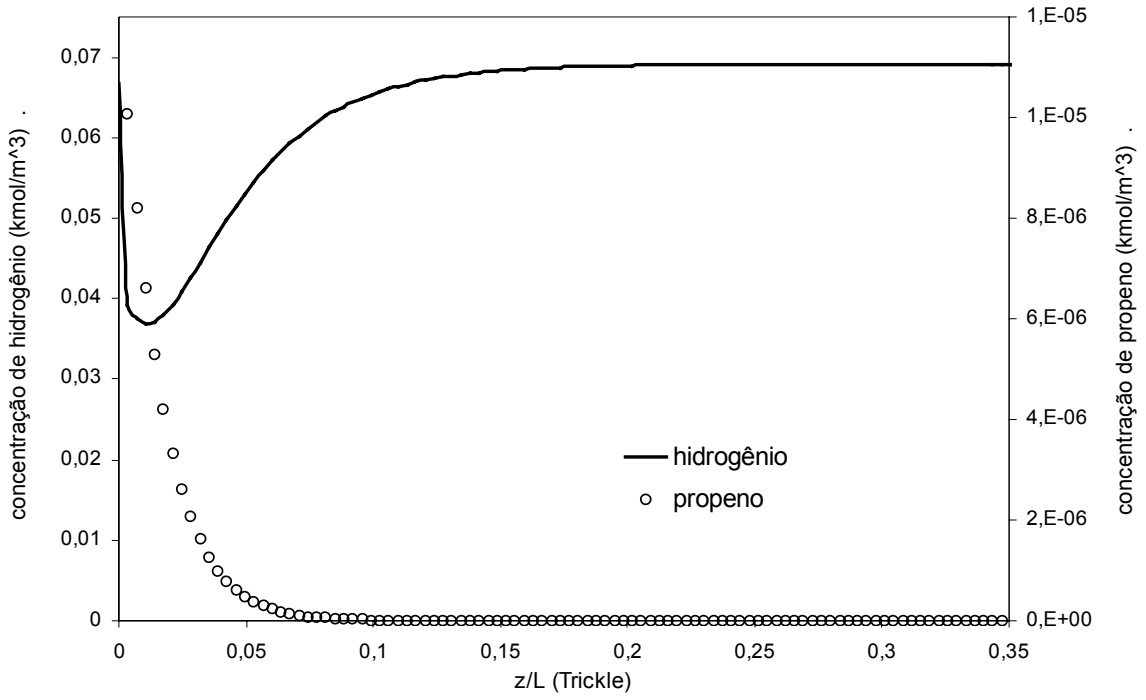

Figura 4.8: Perfis de concentração dos regentes na superfície catalítica.

Para avaliar a transferência de massa líquido-partícula do propeno foi utilizado um intervalo de variação de *fm* entre 0,1 e 0,9, sendo que alguns dos perfis obtidos podem ser visualizados na Figura 4.9. Tais perfis demonstram a forte dependência da taxa global de reação com a transferência de massa líquido-partícula do propeno.

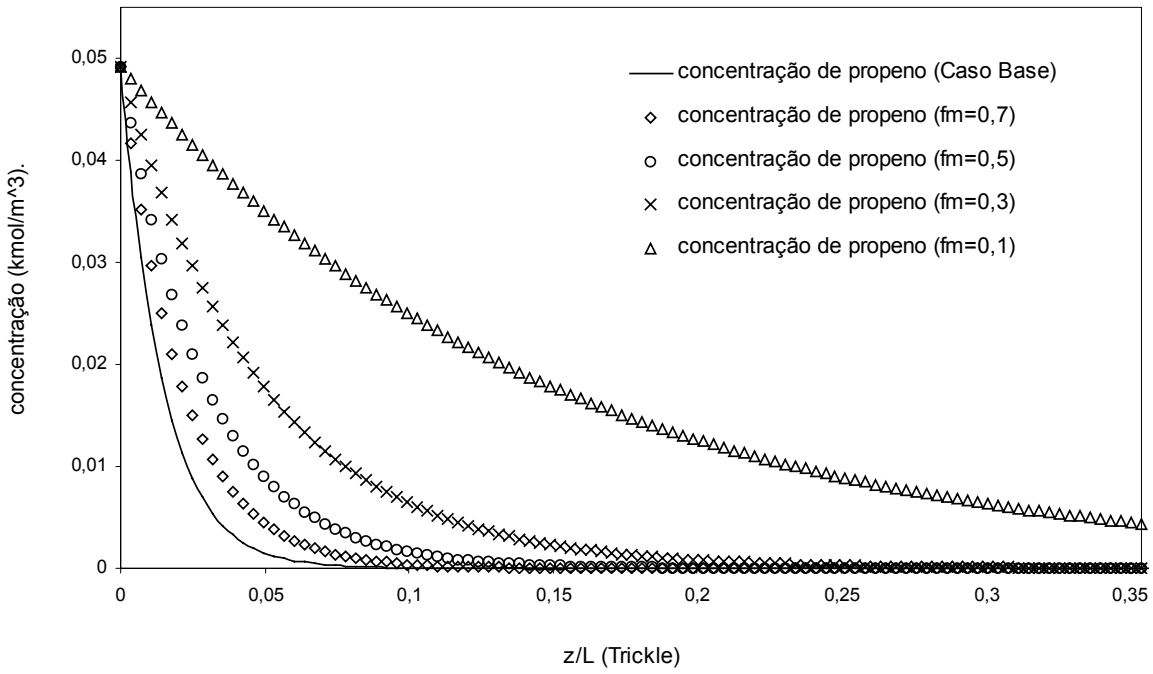

Figura 4.9: Perfis de concentração de propeno no líquido para diferentes fatores de multiplicação (*fm*) aplicados à transferência de massa líquido-partícula do propeno (*Caso Base* corresponde ao *fm*=1).

Através da Figura 4.9 é possível visualizar a importância desta etapa sobre o perfil de concentração de propeno no líquido, porém uma análise da concentração na saída do

leito *trickle* (z/L = 0,35) apresentada na Tabela 4.3 demonstra uma influência ainda mais pronunciada da transferência de massa líquido-partícula do propeno sobre a taxa global de reação. Os resultados apresentados demonstram que a quantidade de propeno na saída do reator é extremamente sensível à transferência de massa líquido-partícula do propeno. Esta sensibilidade fica evidenciada se for considerado que um *fm* de 0,5 para esta etapa faz com que o propeno fique aproximadamente 300.000 vezes mais concentrado na saída do leito *trickle*.

Tabela 4.3: Comparação entre as concentrações de propeno no líquido na saída do leito *trickle* para diversos fatores de multiplicação (*fm*).

fm	Concentração de propeno na saída do leito *trickle* (*z/L = 0,35*), (kmol/m^3)	Razão entre a concentração calculada e a concentração do *Caso Base*
1	9,22E-13	1
0,7	1,90E-09 (≈0,2ppb)	2,06E+03
0,5	2,67E-07 (≈27ppb)	2,89E+05
0,3	3,49E-05 (≈3,5ppm)	3,78E+07
0,1	4,40E-03 (≈440ppm)	4,77E+09

A análise das etapas demonstrou que a taxa global de reação é controlada pela transferência de massa líquido-partícula do propeno. Este controle significa que a velocidade de transferência de propeno do líquido para a superfície das partículas é muito menor que as velocidades das demais etapas no reator de hidrogenação de propeno. Para a parte inundada do leito, onde não existe a etapa de transferência de massa gás-líquido do hidrogênio, o controle da taxa global de reação está associado também ao transporte de propeno do líquido para a superfície das partículas catalíticas.

Os resultados obtidos sobre a importância das etapas na taxa global da reação demonstram que as correlações utilizadas para calcular os parâmetros de transferência de massa líquido-partícula no reator (Equações 3.28 para o leito *trickle* e 3.34 para o leito inundado) são indicadas para possíveis ajustes do modelo em relação ao perfil de concentração de propeno. Todavia, ajustes destes parâmetros devem considerar o fato de

que a transferência de massa líquido-partícula exerce influência nos demais perfis do leito. Como foi demonstrado anteriormente, o perfil de temperatura no leito *trickle* está intimamente relacionado com o perfil de concentração de propeno. Assim sendo, qualquer alteração no perfil de concentração de propeno gerado por ajuste no parâmetro de transferência de massa líquido-partícula irá se refletir proporcionalmente no perfil de temperatura, como representado na Figura 4.10.

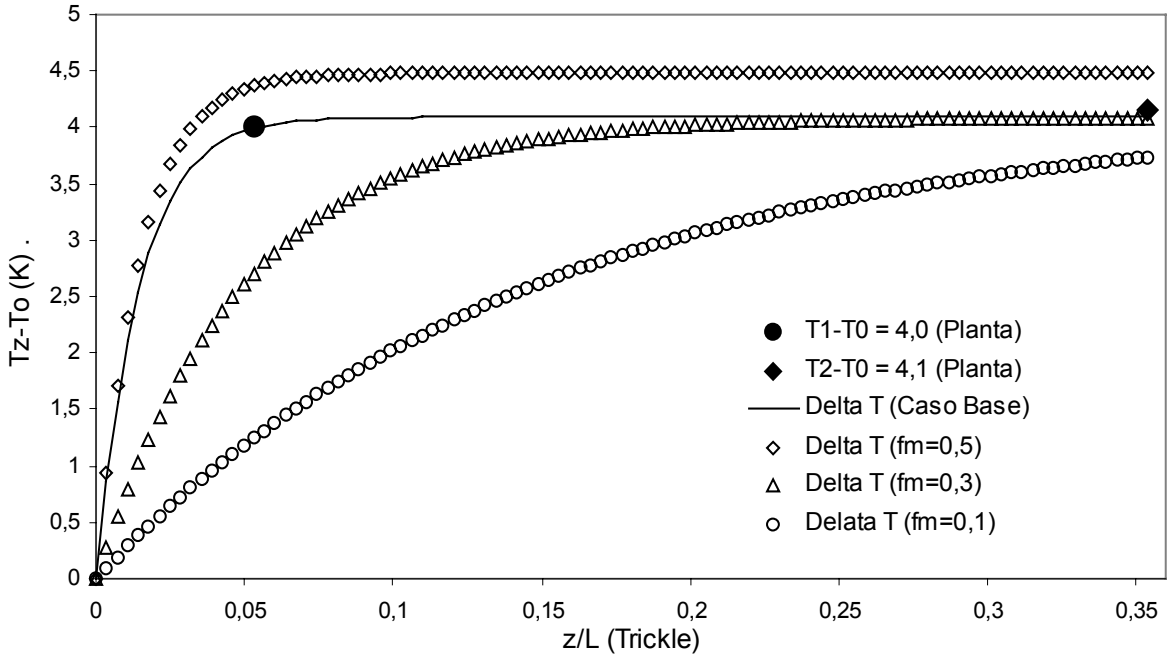

Figura 4.10: Perfis de aumento de temperatura (Delta T) para diferentes fatores de multiplicação (*fm*) aplicados à transferência de massa líquido-partícula do propeno (*Caso Base* corresponde ao *fm*=1).

Já para o leito inundado, devido à baixíssima concentração de propeno, a relação entre a temperatura e a concentração de propeno não é percebida. Comparando-se as

Figuras 4.3 e 4.1 pode-se observar que as variações significativas (alteração da ordem de grandeza) da concentração de propeno existentes nesta parte do leito não chegam a influenciar o perfil de temperatura (Figura 4.1).

Em suma, as correlações utilizadas no modelo para estimar os parâmetros de transferência de massa líquido-partícula (Equações 3.28 e 3.34) podem ser ajustadas para aumentar a sensibilidade do modelo quanto ao perfil de concentração de propeno, sendo necessário, contudo, considerar a influência da variação da concentração de propeno no perfil de temperatura como discutido anteriormente.

4.3 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO NO DESEMPENHO DO REATOR

Uma vez discutido como o Sistema de Hidrogenação de Propeno se comporta para a situação normal de operação – representada pelo *Caso Base* – cabe discutir como este comportamento é afetado por alterações das condições normais de operação. A discussão é baseada na análise das seguintes variáveis: temperatura de entrada (T_0), pressão de operação (P), vazão de reciclo ($M_{reciclo}$) e a composição da carga virgem ($x_{C3,i}$).

4.3.1 Pressão de operação (*P*)

A influência da pressão de operação no desempenho do reator de hidrogenação pode ser observada nas Figuras 4.11 e 4.12. A Figura 4.11 demonstra que, dentro do intervalo analisado ($23,5<P<27,5$ bar), a variação de pressão não exerce influência significativa no perfil de concentração de propeno (mesma tendência para a temperatura). A pouca influência da pressão de operação sobre o perfil de concentração de propeno é verificada para as concentrações do reagente na saída do leito *trickle*, onde os desvios entre as situações analisadas foi inferior à 0,1%. Já os perfis apresentados na Figura 4.12 demonstram, naturalmente, que a concentração de hidrogênio é bastante influenciada pela

pressão de operação. Este comportamento se deve ao fato de que o reator tende a operar em condição de saturação do reagente gasoso na fase líquida devido ao controle de pressão, sendo que a concentração de saturação do hidrogênio é uma função crescente da pressão (ver Figura 2.7). Uma vez que o produto do reator (propano purificado) sai na condição de saturação de hidrogênio, a alteração da pressão de operação afeta também o consumo de hidrogênio do sistema. A relação existente entre a pressão de operação e o consumo de hidrogênio pode ser vista na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Consumo de hidrogênio para distintas pressões de operação.

Pressão operação (bar)	23,5	25,5 (*Caso Base*)	27,5
Carga de H_2 (kg/h)	9,052	9,166	9,281

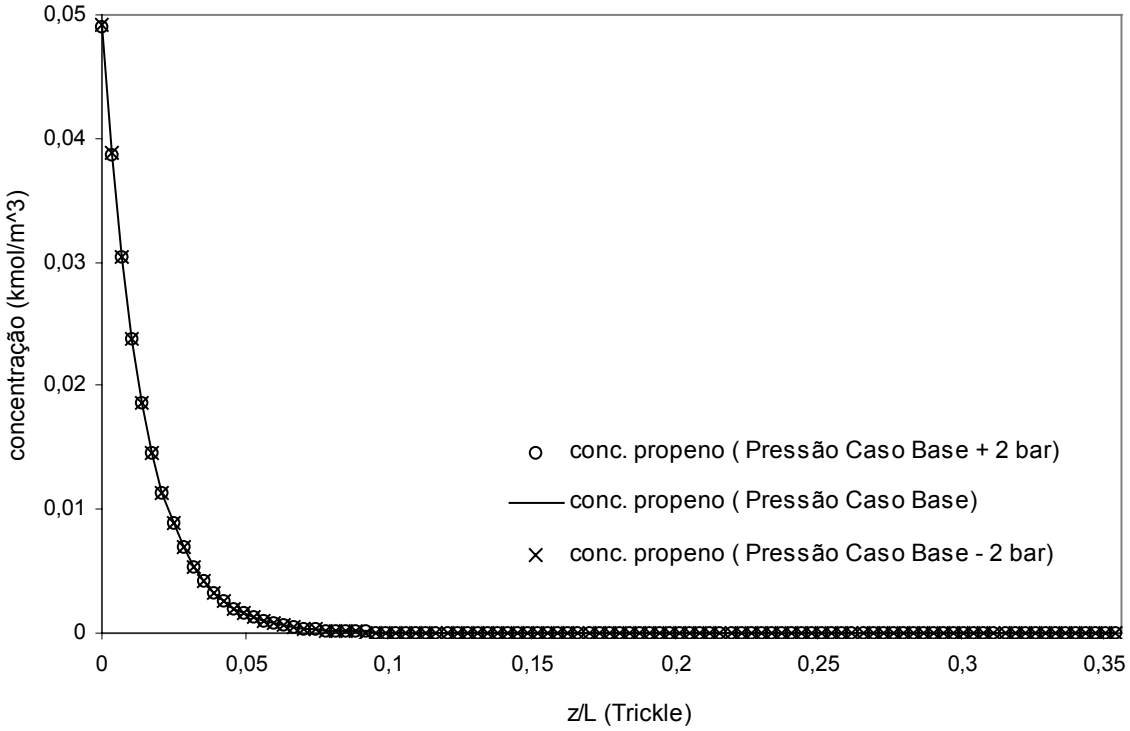

Figura 4.11: Perfis de concentração de propeno para diferentes pressões de operação (*P*). Para o *Caso Base P*=25,5 bar.

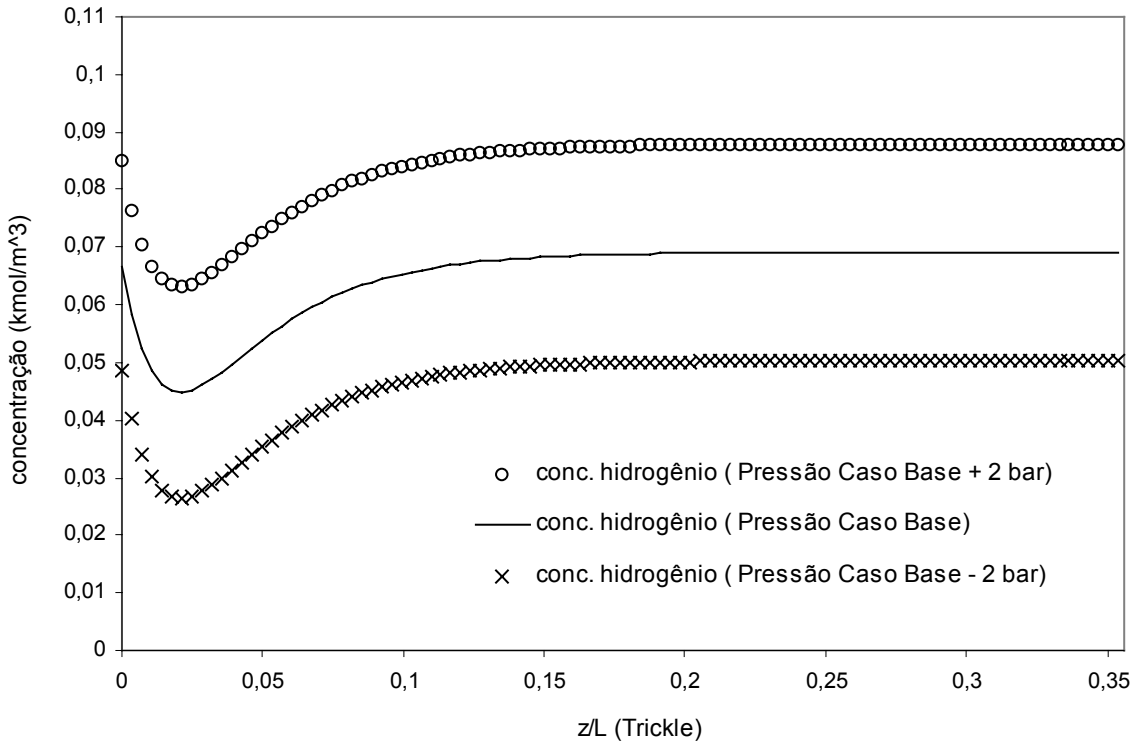

Figura 4.12: Perfis de concentração de hidrogênio para diferentes pressões de operação (*P*). Para o *Caso Base P*=25,5 bar.

4.3.2 Vazão de Reciclo ($M_{reciclo}$)

A influência da vazão de reciclo sobre o desempenho do reator pode ser observada nas Figuras 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16. Através da Figura 4.13 percebe-se que um aumento da vazão de reciclo provoca uma diluição da carga, representada pela diminuição da concentração de propeno na entrada do reator (*z/L=0*). Uma análise dos perfis expostos na Figura 4.13 pode sugerir que a vazão de reciclo exerça pouca influência no perfil de concentração de propeno. Entretanto, uma comparação da concentração de propeno na saída do leito *trickle* (*z/L*=0,35) indica que o propeno está aproximadamente 150 vezes mais concentrado para o caso onde a vazão de reciclo é maior do que para a situação de menor reciclo. Este comportamento pode parecer incoerente, pois para a situação de maior reciclo têm-se um aumento do coeficiente de transferência de massa líquido-partícula (devido ao aumento da velocidade superficial), a concentração de propeno na carga diminui (devido à maior diluição) e a taxa de reação aumenta devido ao menor aumento de temperatura (lembrar da relação entre a equação cinética e a temperatura apresentada no Capítulo 2, Figura 2.6), porém, a concentração no final do leito *trickle* é cerca de 150 vezes maior que a situação de menor reciclo. A fator preponderante neste caso, que justifica o

resultado apresentado, é o tempo de residência de cada situação. Para o caso de maior reciclo o tempo de residência do reator corresponde à 65% do tempo de residência da situação de menor reciclo. Na Figura 4.14 a influência do tempo de residência sobre o perfil de concentração pode ser observada com maior clareza. Nesta figura estão apresentados dois perfis de concentração de propeno que reproduzem as mesmas vazões de reciclo expostas na Figura 4.13, porém com uma mesma concentração inicial de propeno. Como mostra a Figura 4.13, o perfil referente à menor vazão de reciclo (maior tempo de residência) apresenta uma queda mais acentuada, sendo que no final do leito *trickle* (z/L=0,35) a concentração de propeno é cerca de 200 vezes menor que para à situação de maior reciclo. A semelhança do comportamento demonstra que os diferentes tempos de residência resultantes das distintas vazões de reciclo exercem uma importante influência sobre a concentração de propeno.

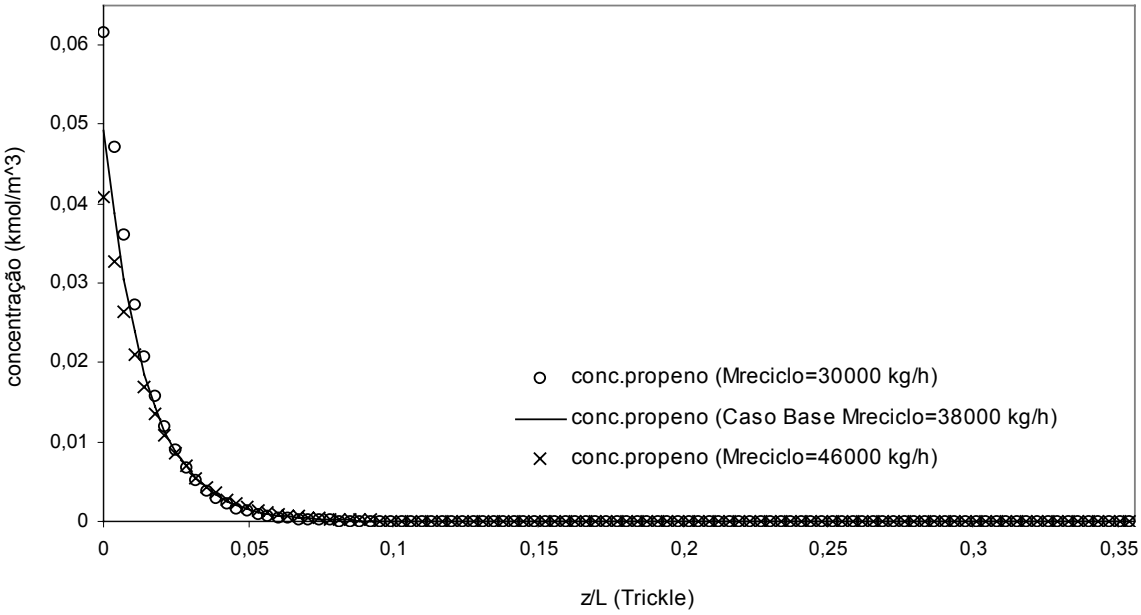

Figura 4.13: Perfis de concentração de propeno no líquido para diferentes vazões de reciclo ($M_{reciclo}$).

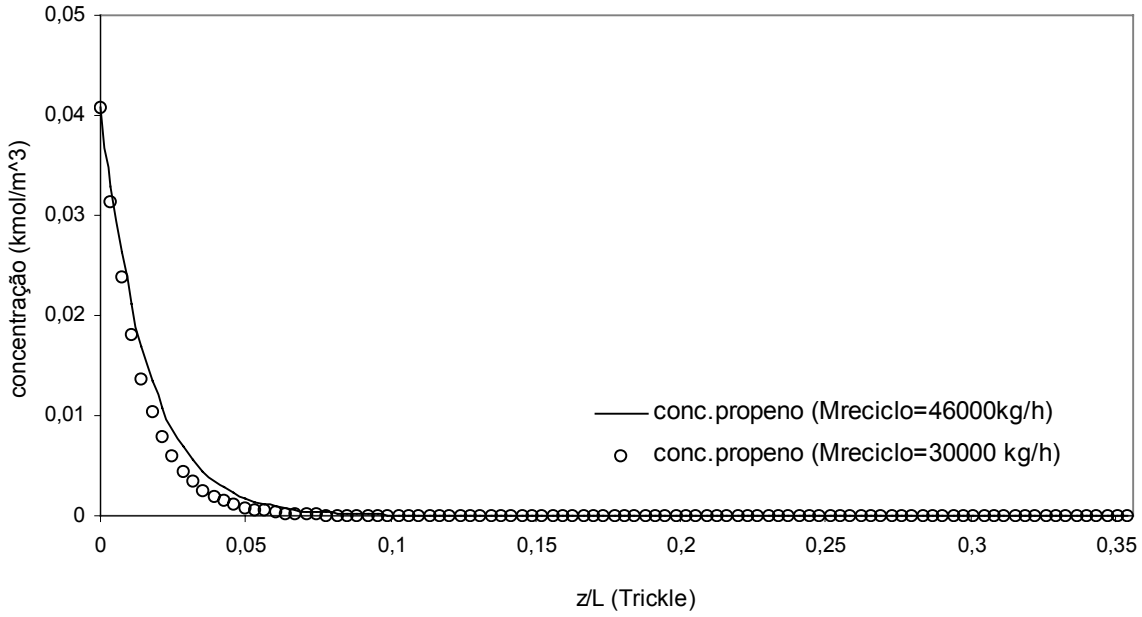

Figura 4.14: Perfis de concentração de propeno no líquido para uma mesma composição de alimentação e diferentes vazões de reciclo ($M_{reciclo}$).

As Figuras 4.15 e 4.16 apresentam a influência da vazão de reciclo sobre a elevação da temperatura no leito e o perfil de concentração de hidrogênio. O aumento de temperatura do reator foi menor para a situação de maior diluição da carga ($M_{reciclo}$=46000 kg/h), sendo que esse menor aumento da temperatura resultou numa maior concentração de hidrogênio (Figura 4.16). Este aumento da concentração de hidrogênio é conseqüência da alteração da condição de saturação, ocasionada pela menor variação de temperatura. Na Tabela 4.5 pode ser observada a variação do consumo de hidrogênio do reator para as distintas condições de reciclo (a interpretação dos valores expostos é similar à discutida para a Tabela 4.4).

Tabela 4.5: Consumo de hidrogênio para distintas vazões de reciclo ($M_{reciclo}$).

$M_{reciclo}$ (kg/h)	30000	38000 (Caso Base)	46000
Carga de H_2 (kg/h)	9,145	9,166	9,179

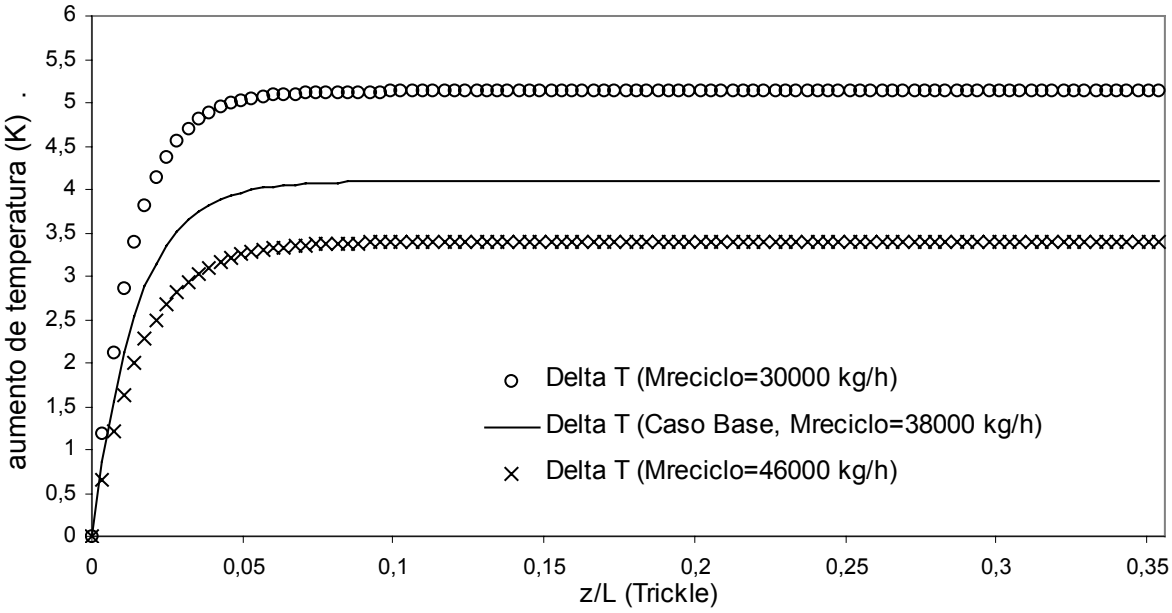

Figura 4.15: Perfis do aumento de temperatura para diferentes vazões de reciclo ($M_{reciclo}$).

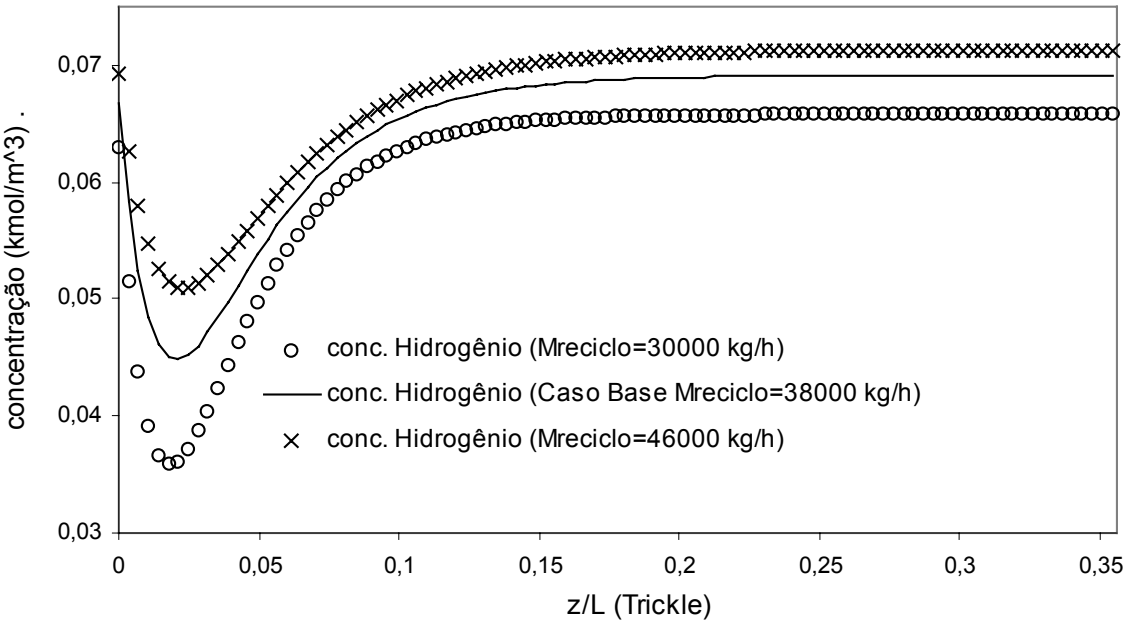

Figura 4.16: Perfis de concentração de hidrogênio no líquido para diferentes vazões de reciclo ($M_{reciclo}$).

4.3.3 Composição da carga virgem *($x_{C3,i}$)*

As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam a influência da composição da carga virgem (vazão molar de propeno) sobre o desempenho do reator. Os perfis de concentração de propeno apresentados na Figura 4.17 demonstram que - para o intervalo analisado - quanto mais concentrada a alimentação, mais brusca é a queda da concentração de propeno no início do leito ($0{,}05<z/L$), sendo que a razão entre as concentrações permanece praticamente constante ao longo do reator (linha tracejada da Figura 4.17).

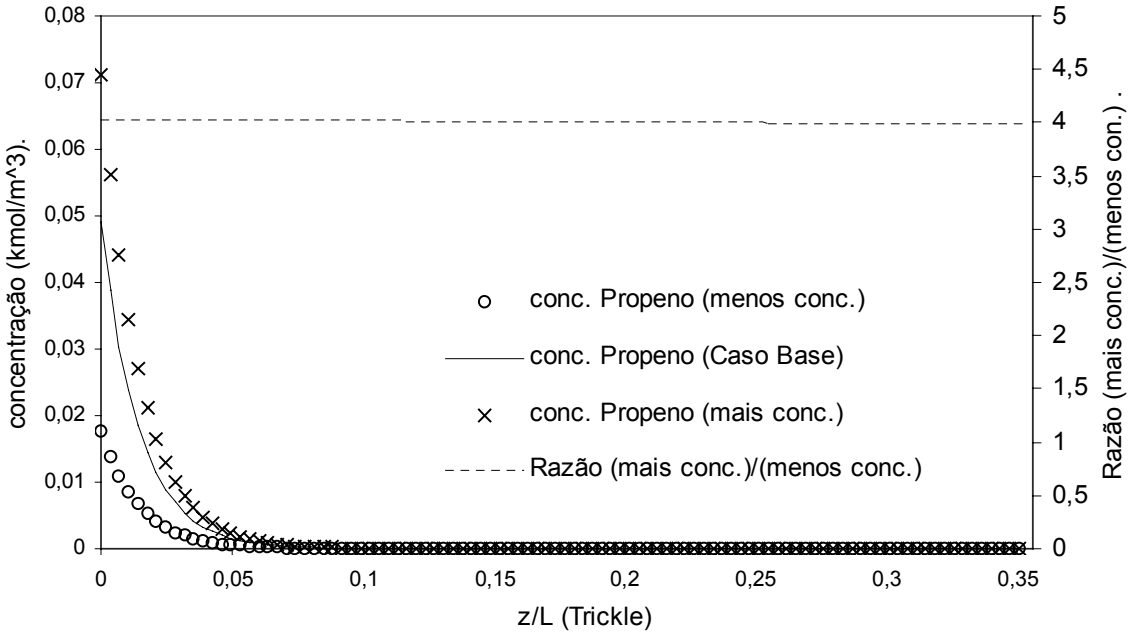

Figura 4.17: Perfis de concentração de propeno no líquido para diferentes composições da carga virgem e a razão entre os perfis de maior e menor concentração de propeno (menor concentração corresponde a uma carga virgem composta por 5% de propeno e 95% de propano e 20% de propeno e 80% de propeno para a carga mais concentrada)**.**

Os perfis de aumento de temperatura representados na Figura 4.18 demonstram que quanto maior a concentração de propeno na alimentação maior é a variação de temperatura, sendo que a velocidade de variação da temperatura é proporcional a velocidade de consumo do propeno. Como discutido anteriormente, o perfil de concentração de hidrogênio depende do comportamento da temperatura ao longo do leito e da taxa de consumo de propeno. Esta relação fica evidenciada através da Figura 4.19, onde o perfil de concentração de hidrogênio referente ao caso mais concentrado apresenta uma queda mais acentuada no início do leito ($0{,}02<z/L$) devido à maior taxa de consumo de propeno (Figura 4.17). Já a relação com a temperatura pode ser observada na concentração final de hidrogênio relativa

à situação mais concentrada (quanto maior a temperatura menor a concentração de saturação do hidrogênio).

A variação da composição da carga - ao contrário das demais variáveis analisadas anteriormente - altera o consumo de hidrogênio significativamente. Os resultados apresentados na Tabela 4.6 demonstram que o consumo de hidrogênio para a situação de maior concentração de propeno é aproximadamente 3,6 vezes maior que para a situação de menor concentração. Esta relação entre o consumo de hidrogênio e a concentração de propeno na alimentação é facilmente compreendida se for considerado o fato de que a carga de hidrogênio é a soma da quantidade necessária para hidrogenar a carga de propeno mais a quantidade que sai do sistema através do produto (propano saturado de hidrogênio). Este é o motivo pelo qual a razão do consumo de hidrogênio entre a situação de maior concentração e a situação de menor concentração é um pouco inferior à razão entre as concentrações de propeno (Razão $_{\text{consumo hidrogênio}} \approx 3{,}6 <$ Razão $_{\text{concentração de propeno}} \approx 4$). A situação de maior concentração consome mais hidrogênio na reação de hidrogenação, porém promove um maior aumento de temperatura o que ocasiona uma diminuição da "perda" de hidrogênio solubilizado no produto devido à redução da concentração de saturação.

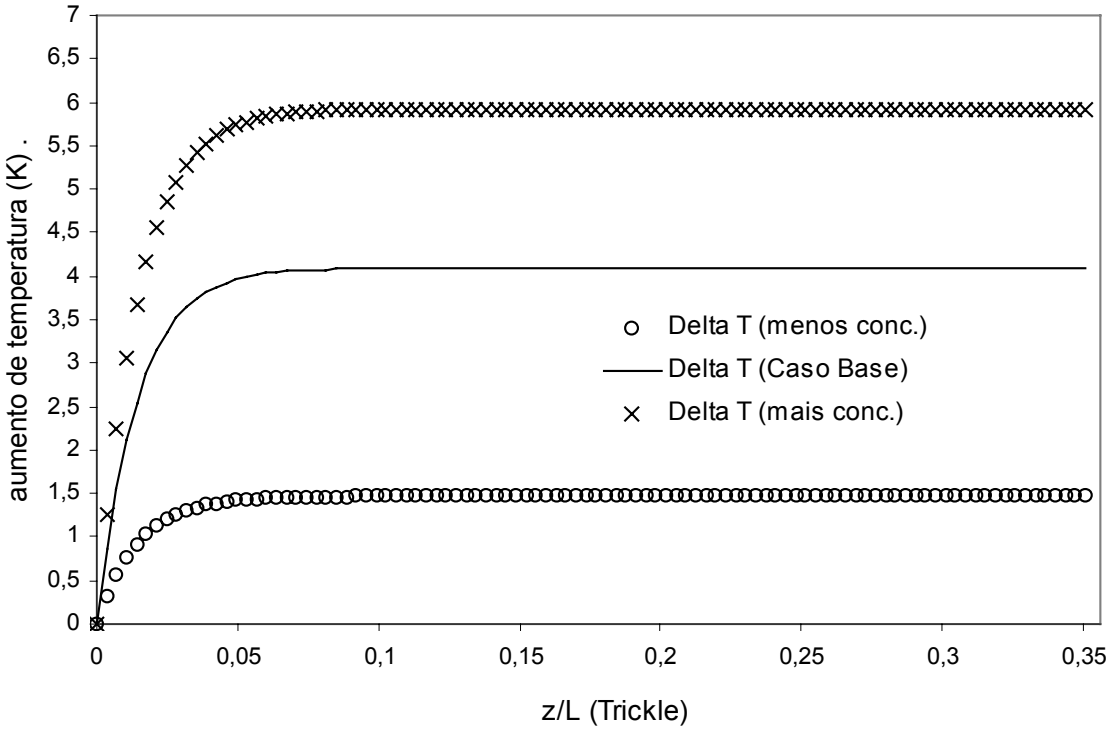

Figura 4.18: Perfis de aumento de temperatura para diferentes composições da carga (menor concentração corresponde a uma carga virgem composta por 5% de propeno e 95% de propano e 20% de propeno e 80% de propeno para a carga mais concentrada)**.**

Tabela 4.6: Consumo de hidrogênio para distintas composições de carga virgem

$x_{C3,propeno}$ / $x_{C3,\ propano}$	0,005/0,995	0,138/0,862 (Caso Base)	0,200/0,800
Carga de H_2 (kg/h)	3,621	9,166	13,053

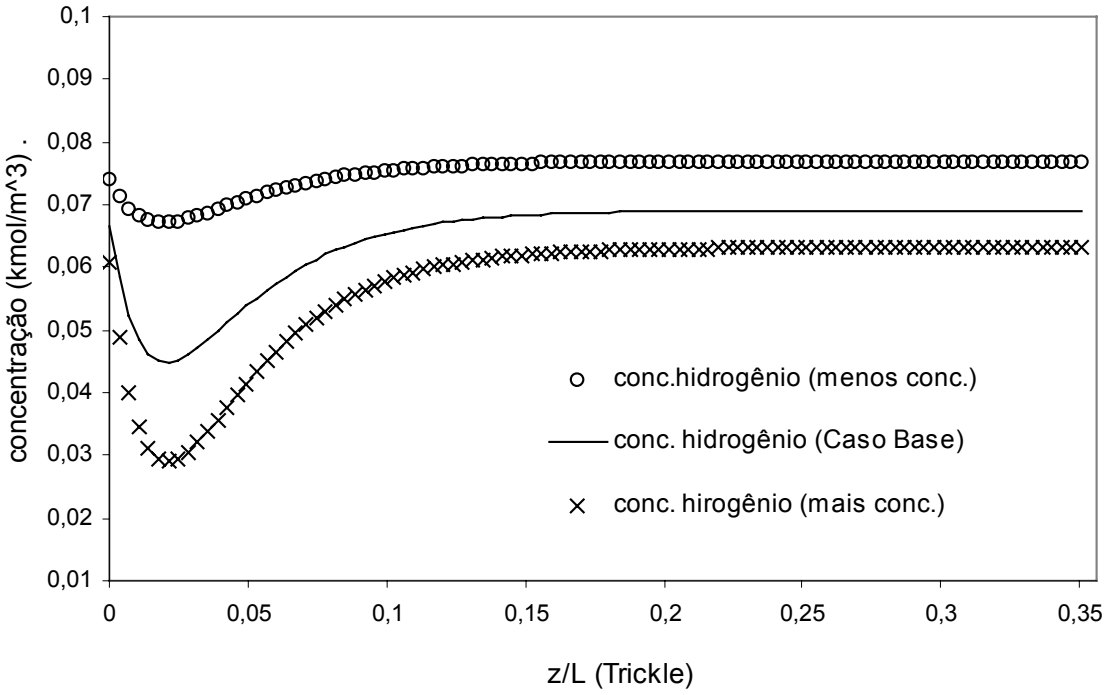

Figura 4.19: Perfis de concentração de hidrogênio no líquido para diferentes composições da carga virgem (menor concentração corresponde a uma carga virgem composta por 5% de propeno e 95% de propano e 20% de propeno e 80% de propeno para a carga mais concentrada)**.**

4.3.4 Temperatura de entrada *(T_0)*

A influência da temperatura de entrada sobre o desempenho do reator pode ser observada nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.23. Como representado na Figura 4.20, o perfil de concentração de propeno - considerando o intervalo de temperatura analisado - sofre pouca influência da temperatura de entrada. Uma vez que o reator não opera sobre controle cinético (a etapa lenta - controladora - é a transferência de massa líquido-partícula do propeno), as variações da temperatura de entrada influenciam a concentração de propeno principalmente através dos coeficientes de transferência massa relativos ao propeno. Apesar da pouca influência no perfil (não altera a ordem de grandeza), uma análise das concentrações de propeno na saída do leito *trickle* (z/L=0,35) indicam que a concentração referente à maior temperatura de entrada é aproximadamente 50% menor que a concentração resultante da situação de menor temperatura. Esta diferença na concentração de saída do propeno pode ser explicada pela dependência do coeficiente de transferência de

massa líquido-partícula com a temperatura. A situação de menor temperatura de entrada apresenta um coeficiente médio de transferência de massa menor do que o resultante da temperatura mais elevada, causando uma diminuição da taxa global de reação, uma vez que a etapa lenta do processo é o transporte líquido-partícula do propeno .

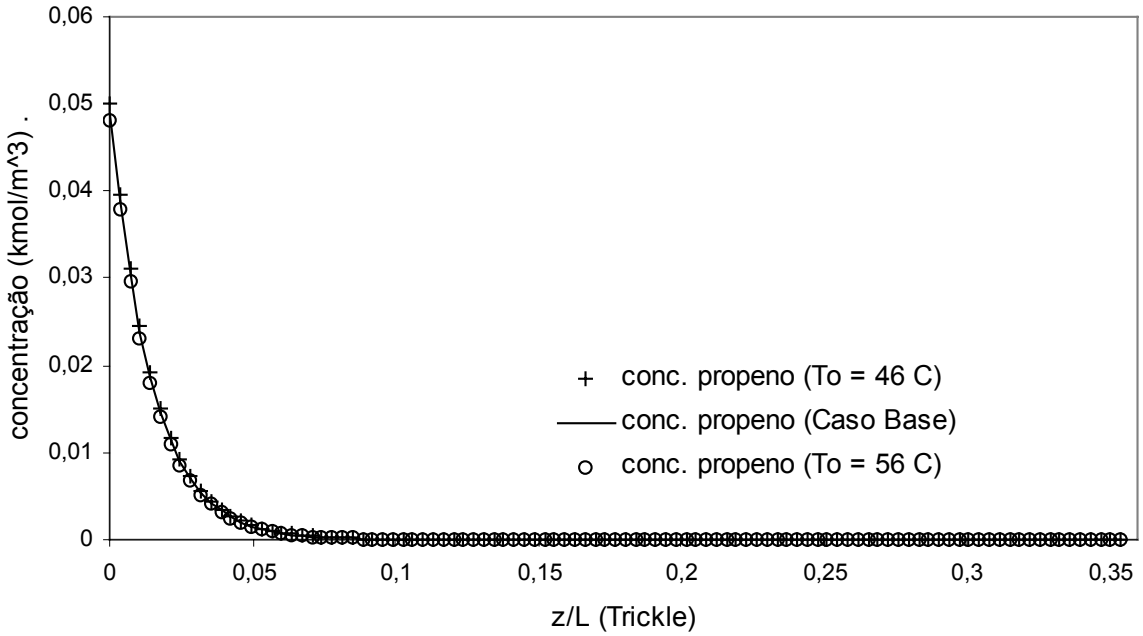

Figura 4.20: Perfis de concentração de propeno no líquido para diferentes temperaturas de entrada (T_0). Onde T_0 = 51 ^{0}C para o *Caso Base*.

A Figura 4.21 demonstra que um aumento da temperatura de entrada provoca uma diminuição da variação de temperatura dentro do leito. Este comportamento pode ser explicado pela análise do balanço de energia utilizado no modelo (Equação 3.29), representado pela seguinte equação:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(-\Delta H_R).(-R_A).a_p}{\rho_L.cp_L.U_L}$$

onde:

a_p - superfície externa de sólido por volume de leito, ($m^2_{sólido}/m^3_{leito}$)

ρ_L - massa específica do líquido, (kg/m^3)

U_L - velocidade superficial do líquido, (m/s)

($-R_A$) - taxa de reação na superfície da partícula, ($kmol/m^2_{cat}.s$)

cp_L - calor específico do líquido, (kJ/(kmol.K))

($-\Delta H_R$) - calor de reação, (kJ/kmol)

T - temperatura, (K)

z - direção axial, (m)

A análise do lado direito da equação demonstra que a variação de temperatura depende do calor de reação (considerado independente da temperatura, Capítulo 3), da taxa de reação (função da temperatura), massa específica do líquido (função da temperatura), do calor específico do líquido (função da temperatura), da velocidade superficial (função da temperatura). O efeito que a temperatura exerce sobre a velocidade superficial é compensado pelo efeito exercido sobre a massa específica. O efeito da temperatura sobre a taxa global não é percebido porque, em qualquer caso, a conversão do propeno é total. Então, o comportamento observado, onde o aumento da temperatura de entrada diminui a variação de temperatura, pode ser explicado pela influência que a temperatura exerce sobre o calor específico do líquido, representada na Figura 4.22. Através desta figura fica claro

que quanto maior a temperatura de entrada maior será o calor específico do líquido e, portanto, menor será a variação total de temperatura causada pela reação de hidrogenação.

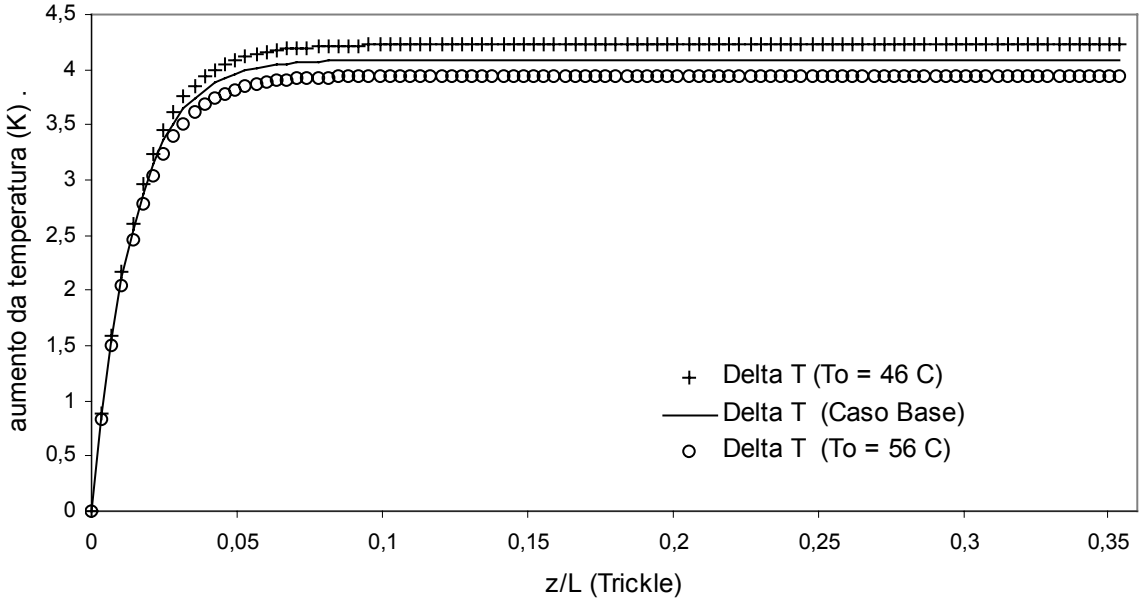

Figura 4.21: Perfis de aumento de temperatura para diferentes temperaturas de entrada (T_0). Onde $T_0 = 51\ ^0$C para o *Caso Base*.

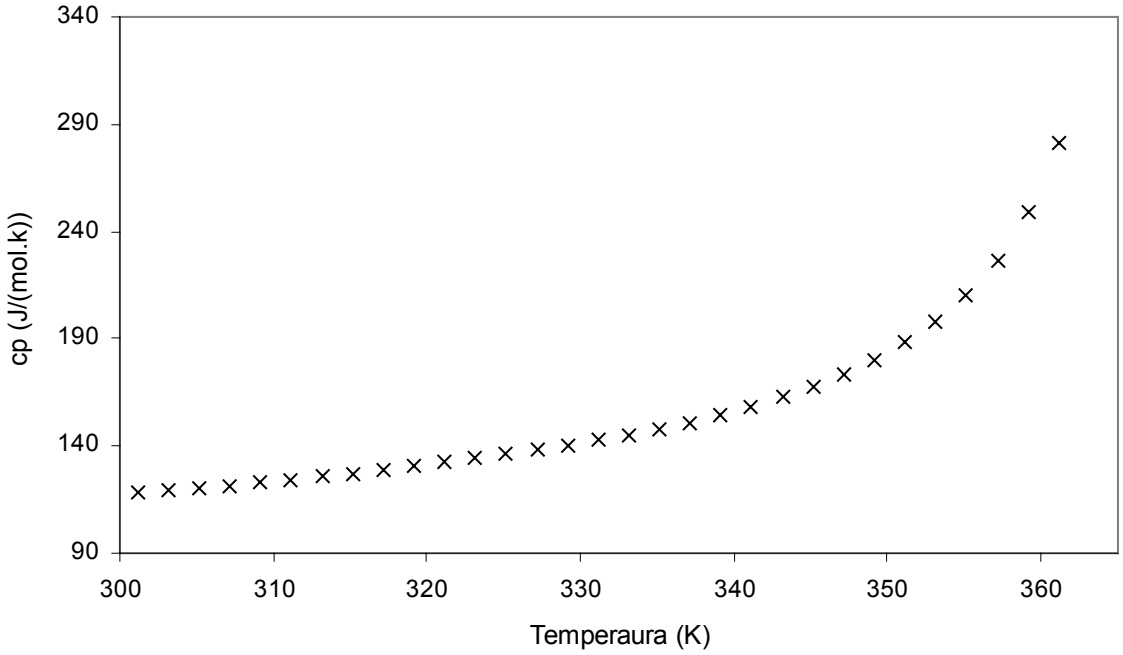

Figura 4.22: Variação do calor específico do líquido com a temperatura.

Na Figura 4.23 estão representados os perfis de concentração de hidrogênio para as 3 temperaturas de entrada analisadas. Como discutido anteriormente, a concentração de

hidrogênio no reator decresce com o aumento da temperatura. Desta forma, a situação de maior temperatura determina uma menor concentração de hidrogênio no líquido o que resulta numa diminuição do consumo do reagente (Tabela 4.7) devido à diminuição das perdas decorrentes da saturação da corrente de produto do reator.

Tabela 4.7: Consumo de hidrogênio para distintas temperaturas de entrada (T_0).

T_0 (^{0}C)	46	51 (Caso Base)	56
Carga de H_2 (kg/h)	9,252	9,166	9,061

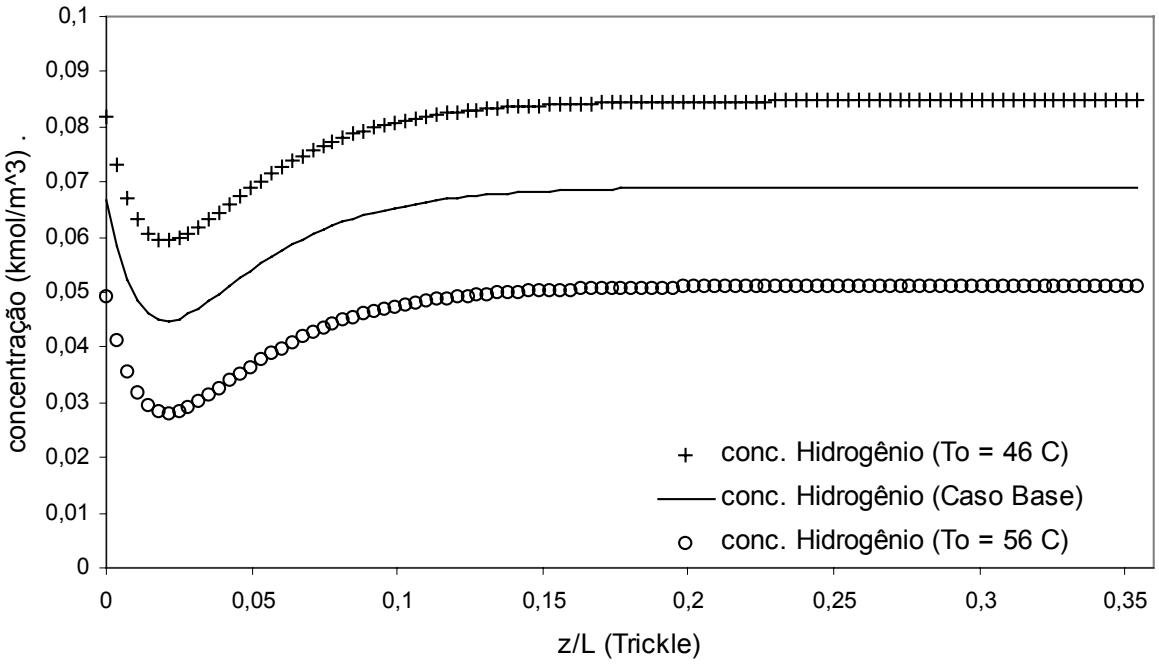

Figura 4.23: Perfis de concentração de hidrogênio no líquido para diferentes temperaturas de entrada (T_0). Onde $T_0 = 51\ ^0C$ para o *Caso Base*.

5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A reação de hidrogenação de propeno, em fase líquida e catalisada por níquel/óxido de níquel na forma de *pellets* cilíndricos foi modelada através de uma expressão cinética do tipo potência de primeira ordem em relação ao propeno ajustada com dados cinéticos obtidos experimentalmente em um reator de bancada. Os experimentos foram realizados em condições próximas à prática industrial. A expressão cinética desenvolvida é válida para o intervalo de temperatura de interesse do processo industrial ($30<T<60\ ^0C$), descrevendo satisfatoriamente as taxas de reação de hidrogenação de propeno no reator em estudo. Observou-se nos experimentos que a velocidade da reação diminui com o aumento da temperatura. Este efeito também foi capturado pelo modelo cinético obtido. Contudo, devido a quantidade reduzida de experimentos, a confiabilidade do modelo está restrita à região de operação analisada. O catalisador industrial apresenta uma efetividade interna muito baixa, o que foi representado no modelo através da consideração de que a reação ocorre apenas na superfície externa das partículas catalíticas.

No que se refere à análise termodinâmica do sistema líquido-gás formado por hidrocarbonetos leves e hidrogênio, foi desenvolvida uma modelagem baseada em dados experimentais do equilíbrio binário hidrogênio-propano. Esta abordagem, devido à sua simplicidade matemática, confere ao modelo uma reduzida complexidade numérica, uma vez que a avaliação da concentração de saturação de hidrogênio na fase líquida é realizada sem a necessidade de efetuar cálculos de equilíbrio de fases. A modelagem termodinâmica desenvolvida está baseada em características operacionais do Sistema de Hidrogenação de Propeno, tais como a elevada concentração de propano em toda a extensão do leito (devido ao reciclo de produto) e o controle de pressão do reator, que é realizado através da admissão de hidrogênio pressurizado. Esta abordagem simplificada foi capaz de representar adequadamente a concentração de saturação do hidrogênio na fase líquida em função das condições de operação do reator. A elevada concentração de propano permitiu, ainda, que

as propriedades físico-químicas relevantes para o modelo fossem determinadas a partir das propriedades do propano puro nas condições de operação, sem comprometer a qualidade dos resultados.

No modelo estacionário, desenvolvido para o Sistema de Hidrogenação de Propeno, utilizou-se correlações propostas na literatura para os parâmetros de transferência de massa, restando apenas o calor de reação como parâmetro de ajuste do modelo. O ajuste deste parâmetro foi realizado através de dados de planta (os quais relacionam a concentração de propeno na alimentação com a variação total de temperatura no reator) associados às equações de balanço de massa e energia do reator adiabático. O modelo obtido é composto por um conjunto de equações algébrico-diferenciais, implementado no simulador gPROMS v2.0 (PANTELIDES, 1996). Para a discretização da direção axial foi utilizado o método das diferenças finitas à esquerda com aproximação de segunda ordem, sendo que o método numérico de Newton-Raphson foi utilizado para a resolução do sistema de equações não lineares resultante.

Entre os resultados apresentados neste trabalho, estão os perfis ao longo do leito das variáveis relevantes do sistema, como a temperatura e as concentrações dos reagentes na fase líquida. As comparações entre as variáveis calculadas e os dados de planta, apresentadas no Capítulo 4, demonstram que o modelo proposto reproduz adequadamente a situação industrial.

Uma análise sobre a importância dos diversos fenômenos envolvidos na taxa global de hidrogenação de propeno demonstrou que a etapa lenta do processo – e portanto, a que exerce o controle da reação – é a transferência de massa líquido-partícula do propeno. Como resultado direto desta constatação, os coeficientes de transferência de massa líquido-partícula (correlações apresentadas no Capítulo 3) são os parâmetros mais adequados para um eventual ajuste do modelo. Entretanto, como discutido no Capítulo 4, estes eventuais ajustes devem ser realizados respeitando-se as relações existentes entre a temperatura e a concentração de propeno para as distintas seções do leito (leito *trickle* e leito inundado).

Visando avaliar a influência das principais variáveis do processo sobre o desempenho do reator, procedeu-se uma análise envolvendo variações das condições de operação, dentro de um intervalo considerado compatível com a flexibilidade do processo industrial. Esta análise demonstrou que a influência da pressão de operação sobre o sistema é representada através da condição de saturação do hidrogênio na fase líquida, sendo que nenhum efeito pronunciado sobre o perfil de concentração de propeno foi observado. Alterações na vazão de reciclo influem, principalmente, nos coeficientes de transferência de massa e no tempo de residência da fase líquida. Este último, para o intervalo analisado, mostrou-se preponderante sobre a transferência de massa, definindo o comportamento da concentração de propeno. Alterações na quantidade de propeno virgem admitido no sistema afetam diretamente o consumo de hidrogênio do reator, sendo que a quantidade de calor liberado e, portanto, o perfil de temperatura no leito sofrem, também, influência importante. A temperatura de entrada do leito exerce maior influência sobre os coeficientes de transferência de massa e, consequentemente, afeta o perfil de concentração de propeno.

Finalmente, os resultados demonstram que a quantidade de hidrogênio que sai do sistema acompanhando o produto é pequena quando comparada com o consumo total (hidrogênio utilizado na hidrogenação da carga de propeno mais a quantidade que sai solubilizada no produto, propano saturado com hidrogênio). Portanto, a operação da coluna de recuperação e reciclo de hidrogênio existente na saída do Sistema de Hidrogenação de Propeno – que não foi mencionada no contexto do trabalho porque está fora de operação – não deve representar uma redução importante no consumo total de hidrogênio no sistema. Todavia, a influência desta coluna no desempenho do sistema pode ser motivação para estudos futuros.

Sugere-se também, para trabalhos futuros, a continuidade dos estudos teórico-experimentais sobre a cinética de hidrogenação catalítica de olefinas em fase líquida, em função da importância que estes sistemas exercem em uma indústria petroquímica de primeira geração e da falta de dados cinéticos disponíveis na literatura.

6

BIBLIOGRAFIA

AL-DAHHAN, M.H.; "Effects of High Pressure and Fines in the Hydrodynamics of Trickle-bed Reactors". *D.Sc. Dissertation, Washington University, St Louis, MO,* **(1993).**

AL-DAHHAN, M. H., DUDUKOVIC, M. P.; "Pressure Drop and Liquid Holdup in High Pressure Trickle-bed Reactors". *Chem. Eng. Sci., 49, 5681,* **(1994).**

AL-DAHHAN, M. H., DUDUKOVIC, M. P.; "Catalyst Wetting Efficiency in Trickle-bed Reactors at High Pressure". *Chem. Eng. Sci., 50, 2377,* **(1995).**

AL-DAHHAN, M.H., LARACHI, F., DUDUKOVIC, M.P. LAURENT, A.; "High-Pressure Trickle-Bed Reactor: A Review". *I & E C Res., 36, 3292,* **(1997).**

BOND, G.C., WELLS P.B.; "The Mechanism of Hydrogenation of Unsaturated Hydrocarbons on Transition Metal Catalysts". *Advances in Catalysis, vol. 15, supl.* **(1964).**

BURRIS, W.L, HSU, N.T., REAMER, H.H. and SAGE, B.H.; *Ind. Eng. Chem., 45, 210* **(1953).**

CASTELLARI, A.T., CECHINI, J.O., GABARAIN, J.O., HAURE, P.M.; "Gas-phase reaction in a trickle-bed reactor operated at low liquid flow rates". *AIChe J., 47, 1813,* **(1997).**

CHU, C.F., & NG, K.M.; "Liquid dispersion in trickle-bed reactors with gas-liquid cocurrent downflow". *Paper 10p, AIChe Annual Meeting, Miami Beach, FL,* **(1986).**

COLLINS, G.M., HESS, R.K., HOOK, B.D., & ACKGERMAN, A.*; Paper 31p, AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA,* **(1984).**

COX, J.D., PILCHER, G.; "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds". *Academic Press, New York, 1-636,* **(1970).**

DEVETTA, L., CANU, P., BERTUCCO, A., STEINER, K.; "Modeling for a trickle-bed reactor for a catalytic hydrogenation in supercritical CO_2". *Chem. Eng. Sci., 52, 4163,* **(1997).**

DUDUKOVIC, M.P.; LARACHI, F.; MILLS, P.L.; "Multiphase Reactor – revisited". *Chem. Eng. Sci. 1975-1995,* **(1999).**

EL-HISNAWI, A.A.; "Tracer and reaction studies in TBR". *D.Sc. dissertation, Washington University, St- Louis, MO, USA,* **(1981).**

EL-HISNAWI, A.A., DUDUKOVIC, M.P.; "Trickle-Bed Reactors: Dynamic Tracer Tests, Reaction Studies, and Modeling of Rector Performance". *ACS Symp. Series 196, 431,* **(1982).**

EISEMBERG, TOBIAS, WILKE*; Chem. Eng. Prog. Symp. Sec., 51 (16), 1,* **(1955).**

GOTO, S., SMITH, J.M.; "Trickle-Bed Performance, Part I. Holdup and Mass Transfer Effects". *AIChE J., 21, 706,* **(1975).**

FOGLER, H.S; "Elements of Chemical Reaction Engineering". Third Edition, Prentice-Hall Books, *p.636***, (1999).**

HILL, C.G.; "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Rector Design". John Wiley and Sons, New York, **(1977).**

HOLUB, R.A., DUDUKOVIC, M.P., RAMACHANDRAM, P.A.; "A Phenomenological Model of Pressure, Liquid Holdup and Flow Regime Transitions in Gas-Liquid Trickle Flow". *Chem. Eng. Sci., 47, 2343-2348,* **(1992).**

HOLUB, R. A., DUDUKOVIC, M. P., RAMACHANDRAM, P. A.; "Pressure Drop, Liquid Holdup and Flow Regime Transitions in Trickle Flow". *AIChe J., 39, 302-321,* **(1993).**

ILIUTA, I., ILIUTA, M.C.; "Comparison of two-phase upflow and downflow fixed bed reactors performance: Catalytic SO_2 oxidation". *Chem. Eng. Thecnol., 20, 455,* **(1997).**

JOHN, C.S., KEMBALL, C., DICKISON, R. E TYLER, J.K.; J. *Chem. Soc. Faraday Trans*. 1, 1782, 72, **(1976).**

KHADIKAR, M.R., WU, Y.X., AL-DAHHAN, M.H, DUDUKOVIC, M.P., COLAKYAN, M.; "Comparison of trickle-bed and upflow reactor performance at high pressure: Model predictions and experimental observations". *Chem. Eng. Sci., 51, 2139,* **(1996).**

KHESHIG, H.S., REYES, S.C., HU, R., & HO, T.C.; "Phase transition and steady state multiplicity in trickle-bed reactors". *Chem. Eng. Sci., 47, 1771,* **(1992).**

LABABIDI, H.M.S., SHABAN, H.I., AL-RADWAN, S., ALPER, E.; "Simulation of an atmospheric residue desulforization unit by quasi-steady state modeling". *Chem. Eng. Technol., 21, 193,* **(1998).**

MAHAJANI, V.V., SHARMA, M.M.; "Effective Interfacial Area and Liquid Side Mass Transfer Coefficient in Trickle-Bed Reactor". *Chem. Eng. Sci., 34, 1425,* **(1979).**

PANTELIDES, C.C.; "An Advanced Tool for Process Modelling, Simulation and Optimisation". Chemputers Europe III, Frankfurt, **(1996).**

PINTAR, A., BERCIC, G., LEVEC, J.; "Catalytic liquid-phase oxidation of aqueous phenol solutions in a trickle-bed reactor". *Chem. Eng. Sci., 52, 4143,* **(1997).**

RAJASHEKHARAM, M.V., JAGANATHAN, R., & CHAUDHARI, R.V.; "A trickle-bed reactor model for hydrogenation of 2,4-dinitrotoluene: Experimental verification". *Chem. Eng. Sci., 53, 787,* **(1998).**

RAVINDRA, P.V., RAO, D.P., RAO, M. S.; "A model for oxidaion of sulfor dioxide in a trickle-bed reactor". *I&EC Res., 36, 5125,* **(1997).**

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B.E.; "The Properties of Gases and Liquids". *Fourth Edition. McGraw-Hill,* **(1987).**

SATTERFIELD, C.N., M.W. VAN EEK, G.S.; "Liquid-Solid Mass Transfer in Packed Beds with Downward Concurrent Gas-Liquid Flow". *ibid., 24, 709,* **(1978).**

SATTERFIELD, C.N.; "Heterogeneous catalysis in industry practice". *2nd edition, New York: McGraw-Hill, p.47-66,* **(1999).**

SEBASTIAN, H.M., LIN, H.M., CHAO, K. C.; "Correlation of Solubility of Hydrogen in Hydrocarbon Solvents". *AIChe J. 27, 138,* **(1981).**

SHAH, Y.T.; "Gas-Liquid-Solid Reactor Design and Construction". *McGraw-Hill,* **(1979).**

SPECCHIA, V., BALDI, G.; "Solid-Liquid Mass Transfer in Concurrent Two-Phase Flow trough Packed Beds". *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 17, 362,* **(1978).**

THOMAS, J.M., THOMAS, W.J.; "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis". *Academic Press, London, cap. 8 e 9,* **(1967).**

THOMSON, G.H.; "AICheE Design Institute for Physical Properties Data; Perry's Chemical Engineers' Handbook*". Seventh edition, Mc Graw-Hill. tab. 2-196,* **(1999).**

VAN KRELELAN, D.W., KREKELS, J.T.C.; *Recueil Trans. Chem. Pays-Bas, vol.67, p.512,* **(1948).**

VALERIUS, G., ZHU, X., HOFMANN, H., ARNTZ, D., HAAS, T.; "Modelling of a trickle-bed reactor II. The hidrogenation of 3 hydroxypropanal". *Chem. Eng. Proc., 25, 11,* **(1996).**

WU, Y., KHADIKAR, M.R., AL-DAHHAN, M.H, DUDUKOVIC, M.P.; "Evaluation for a trickle-bed reactor models for liquid-limited reaction". *Chem. Eng. Sci., 51, 2721,* **(1996).**

YOUNGLOVE, B.A.; ELY, J.F.; "Thermophysical properties of fluids. II. Methane, ethane, propane, isobutane and normal butane". *J. Phys. Chem. Ref. Data, 16, 577-798,* **(1987).**

7

APÊNDICE

APÊNDICE A

Tabela 1: Resultados experimentais característicos dos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno (referentes ao *Ensaio 1*)

Tempo (s)	Fração Molar (x_i) Propeno e hidrogênio		Temperatura (^oC)	Pressão (bar)
(s)	propeno	hidrogênio	C	(bar)
0	0,0134	0,0182	50	31,713
250			49	30,543
500			51	30,343
900	0,0057	0,0166	49	29,683
1200			50	29,973
1500			50	30,253
1800	0,0008	0,0190	49	30,413
2100			49	30,183
2400			48	30,703
2700	0,0001	0,0204	51	31,643
Volume da carga (V_L)			0,647	
Concentração total inicial (Ct_0, gmol/l)			11,14	
Massa de catalisador (m_{cat}, g)			0,0945	

Tabela 2: Resultados experimentais característicos dos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno (referentes ao *Ensaio 2*)

Tempo (s)	Fração Molar (x_i) Propeno	e hidrogênio	Temperatura (^oC)	Pressão (bar)
0	0,0151	0,0071	55	29,063
150			55	27,923
300			54	29,963
600	0,0060	0,0060	53	29,873
780			51	29,923
900			50	29,932
1200	0,0010	0,0086	51	29,923
1500			50	29,963
1800			49	29,853
2100	0,0002	0,0088	50	29,803
Volume da carga (V_L)			0,653	
Concentração total inicial (Ct_0, gmol/l)			11,14	
Massa de catalisador (m_{cat}, g)			0,1160	

Tabela 3: Resultados experimentais característicos dos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno (referentes ao *Ensaio 3*)

Tempo (s)	Fração Molar (x_i) Propeno	e hidrogênio	Temperatura (^oC)	Pressão (bar)
0	0,0168	0,0112	53	31,173
300			54	30,573
360			54	30,573
600	0,0113	0,0103	53	30,293
900			52	29,193
1200			52	29,093
1500	0,0049	0,0124	52	29,753
1800			50	30,093
2100			51	30,833
2400	0,0010	0,0118	50	30,843
2700			50	30,133
3000			50	30,053
3300	0,0002	0,0127	50	29,903
Volume da carga (V_L)			0,608	
Concentração total inicial (Ct_0, gmol/l)			11,14	
Massa de catalisador (m_{cat}, g)			0,1093	

Tabela 4: Resultados experimentais característicos dos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno (referentes ao *Ensaio 4*)

Tempo (s)	Fração Molar (x_i) Propeno	e hidrogênio	Temperatura (^oC)	Pressão (bar)
0	0,0157	0,0087	54	27,793
60			55	27,913
300			56	29,023
420			56	29,533
600	0,0082	0,0107	57	29,163
840			57	28,093
1020			56	29,783
1260	0,0017	0,0106	55	30,293
1560			53	30,393
1860			51	30,833
2160	0,0004	0,0157	50	31,243
2460			50	30,613
2760			50	30,683
3060	0,0001	0,0155	50	30,663
Volume da carga (V_L)			0,661	
Concentração total inicial (Ct_0, gmol/l)			11,14	
Massa de catalisador (m_{cat}, g)			0,1141	

Tabela 5: Resultados experimentais característicos dos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno (referentes ao *Ensaio 5*)

Tempo (s)	Fração Molar (x_i) Propeno	e hidrogênio	Temperatura (^oC)	Pressão (bar)
0	0,0084	0,0180	54	28,593
150			53	28,823
300			52	30,813
450			52	30,851
600	0,0015	0,0110	52	30,923
780			50	28,853
960			50	28,893
1200	0,0002	0,0263	50	28,903
Volume da carga (V_L)			0,573	
Concentração total inicial (Ct_0, gmol/l)			11,14	
Massa de catalisador (m_{cat}, g)			0,1141	

Tabela 6: Resultados experimentais característicos dos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno (referentes ao *Ensaio 7*)

Tempo (s)	Fração Molar (x_i) Propeno e hidrogênio		Temperatura (^oC)	Pressão (bar)
0	0,0177	0,0105	50	27,763
150			53	28,053
300			56	28,203
450			56	28,313
600	0,0022	0,0122	54	28,613
780			53	28,023
960			52	27,993
1200	0,0004	0,0162	50	29,34202
Volume da carga (V_L)			0,539	
Concentração total inicial (Ct_0, gmol/l)			11,15	
Massa de catalisador (m_{cat}, g)			0,1197	

Tabela 7: Resultados experimentais característicos dos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno (referentes ao *Ensaio 8*)

Tempo (s)	Fração Molar (x_i) Propeno e hidrogênio		Temperatura (^oC)	Pressão (bar)
0	0,0062	0,0104	50	26,773
200			53	26,763
480			56	26,703
780			56	26,653
1080	0,0014	0,0136	54	26,613
1380			53	26,583
1680			52	26,433
1980	0,0004	0,0145	50	26,463
2280			50	26,213
2580			49	26,213
2880			49	26,023
3180			49	26,013
3480			49	25,993
3780	0,0002	0,0147	49	25,983
Volume da carga (V_L)			0,643	
Concentração total inicial (Ct_0, gmol/l)			11,13	
Massa de catalisador (m_{cat}, g)			0,1211	

Tabela 8: Resultados experimentais característicos dos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno (referentes ao *Ensaio 9*)

Tempo (s)	Fração Molar (x_i) Propeno	e hidrogênio	Temperatura (^oC)	Pressão (bar)
0	0,0052	0,0066	32	26,683
150			32	27,443
300			31	27,983
450			31	28,021
600	0,0006	0,0168	31	28,433
900			30	28,033
1200	0,0001	0,0200	30	28,213
Volume da carga (V_L)			0,6	
Concentração total inicial (Ct_0, gmol/l)			11,13	
Massa de catalisador (m_{cat}, g)			0,1059	

Tabela 9: Resultados experimentais característicos dos ensaios cinéticos de hidrogenação de propeno (referentes ao *Ensaio 10*)

Tempo (s)	Fração Molar (x_i) Propeno	e hidrogênio	Temperatura (^oC)	Pressão (bar)
0	0,0074	0,0068	37	22,013
150			37	22,353
300			37	22,763
600	0,0019	0,0102	38	23,183
900			37	23,063
1200	0,0003	0,0133	37	23,423
1500			36	23,083
1800	0,0001	0,0141	36	23,263
Volume da carga (V_L)			0,629	
Concentração total inicial (Ct_0, gmol/l)			11,14	
Massa de catalisador (m_{cat}, g)			0,1059	

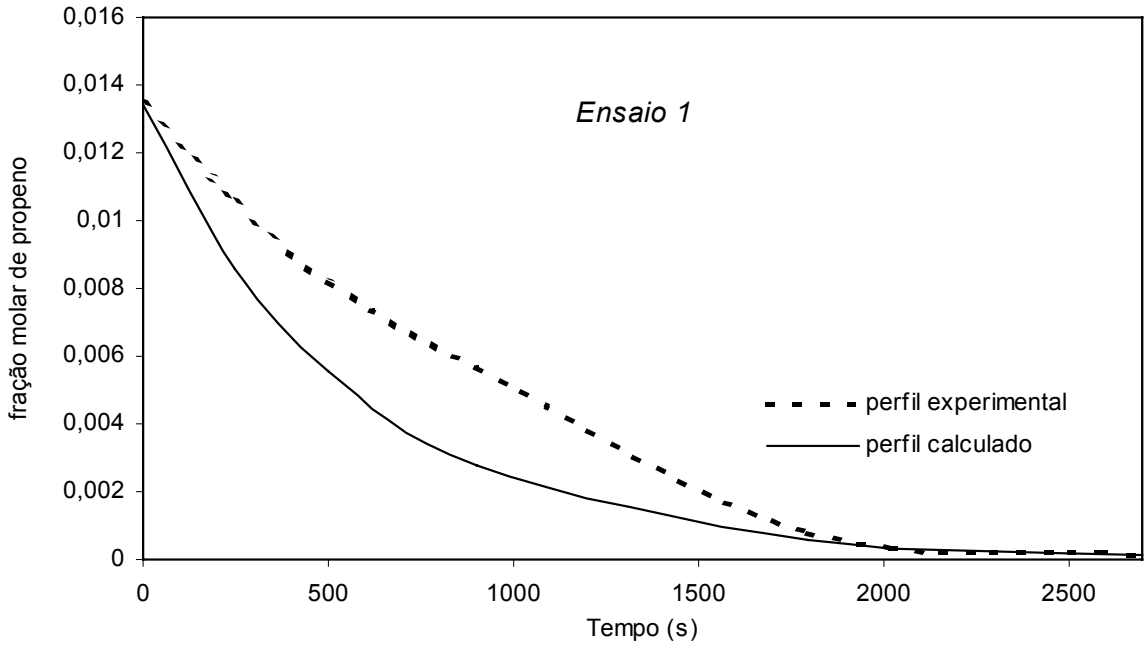

Figura 1: Comparação entre o perfil experimental e o perfil calculado através da cinética ajustada para o *Ensaio 1*.

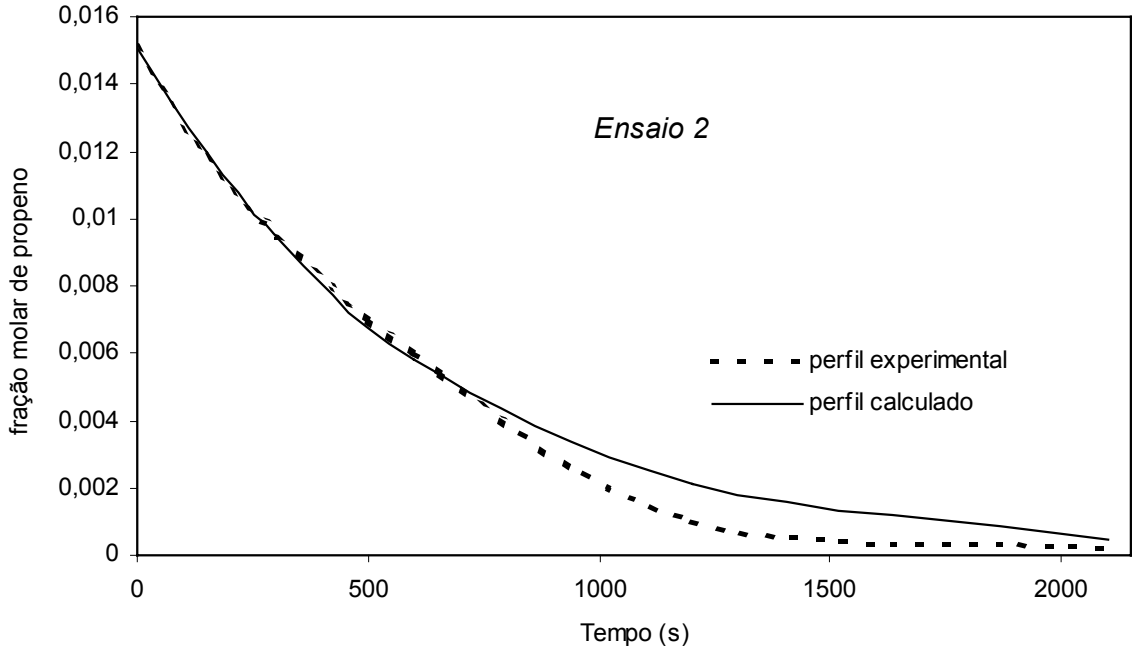

Figura 2: Comparação entre o perfil experimental e o perfil calculado através da cinética ajustada para o *Ensaio 2*.

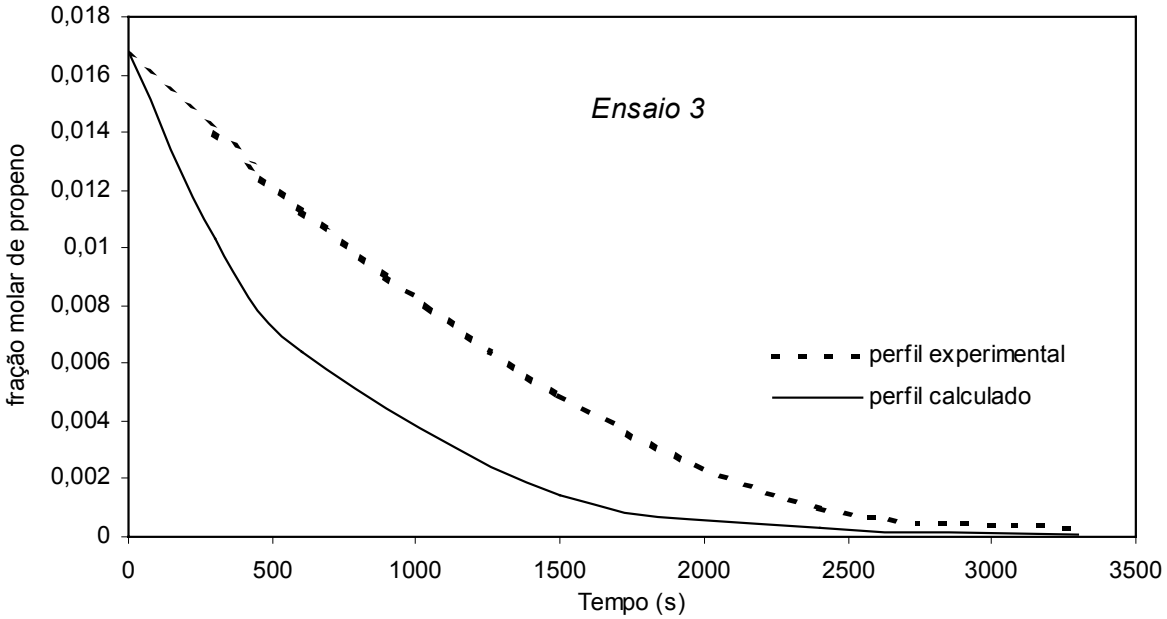

Figura 3: Comparação entre o perfil experimental e o perfil calculado através da cinética ajustada para o *Ensaio 3*.

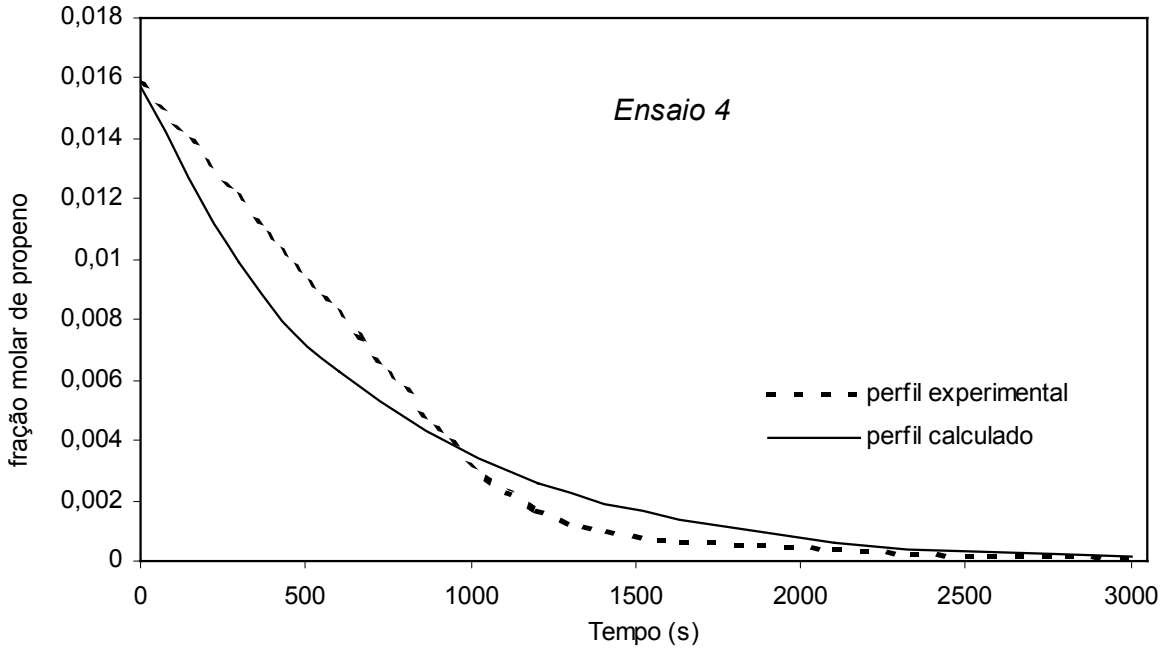

Figura 4: Comparação entre o perfil experimental e o perfil calculado através da cinética ajustada para o *Ensaio 4*.

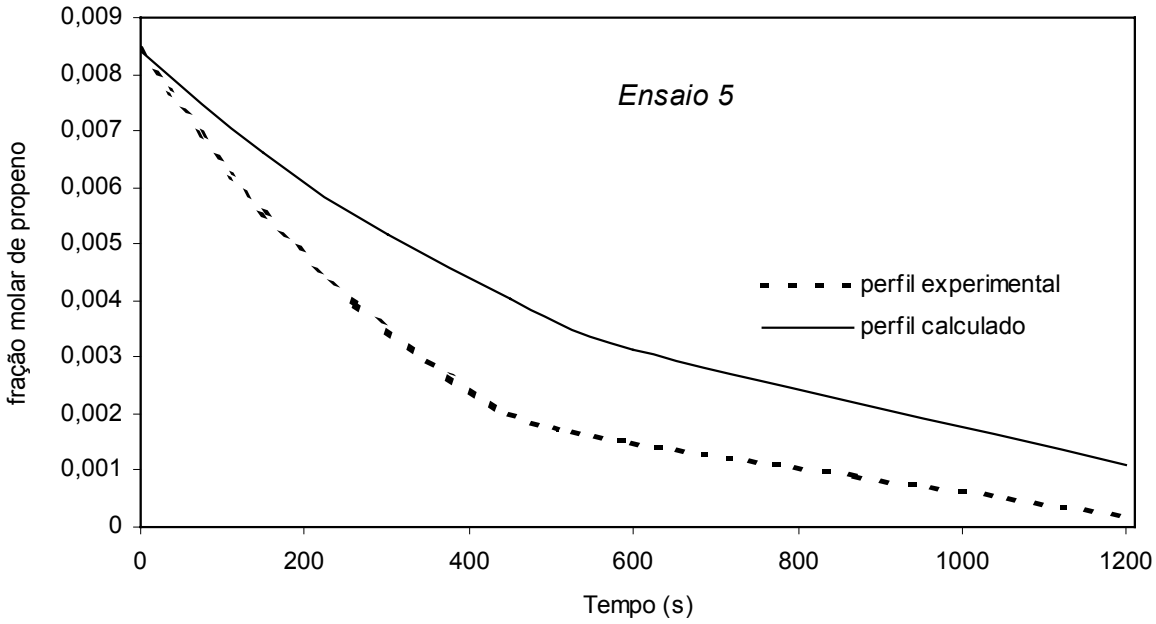

Figura 5: Comparação entre o perfil experimental e o perfil calculado através da cinética ajustada para o *Ensaio 5.*

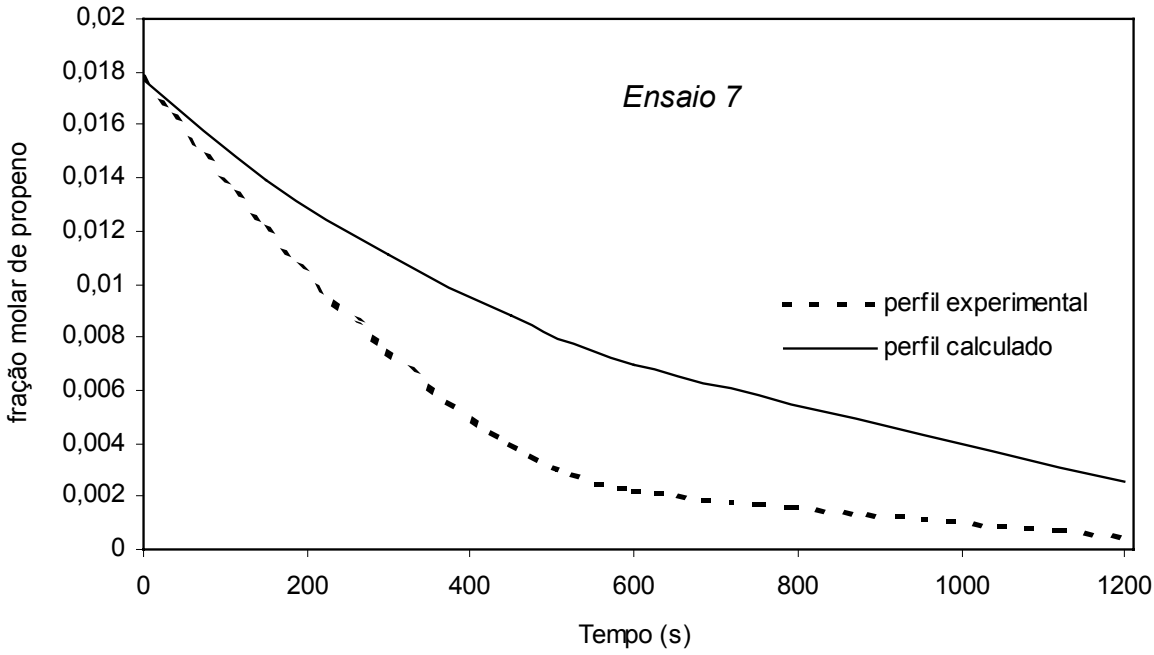

Figura 6: Comparação entre o perfil experimental e o perfil calculado através da cinética ajustada para o *Ensaio 7.*

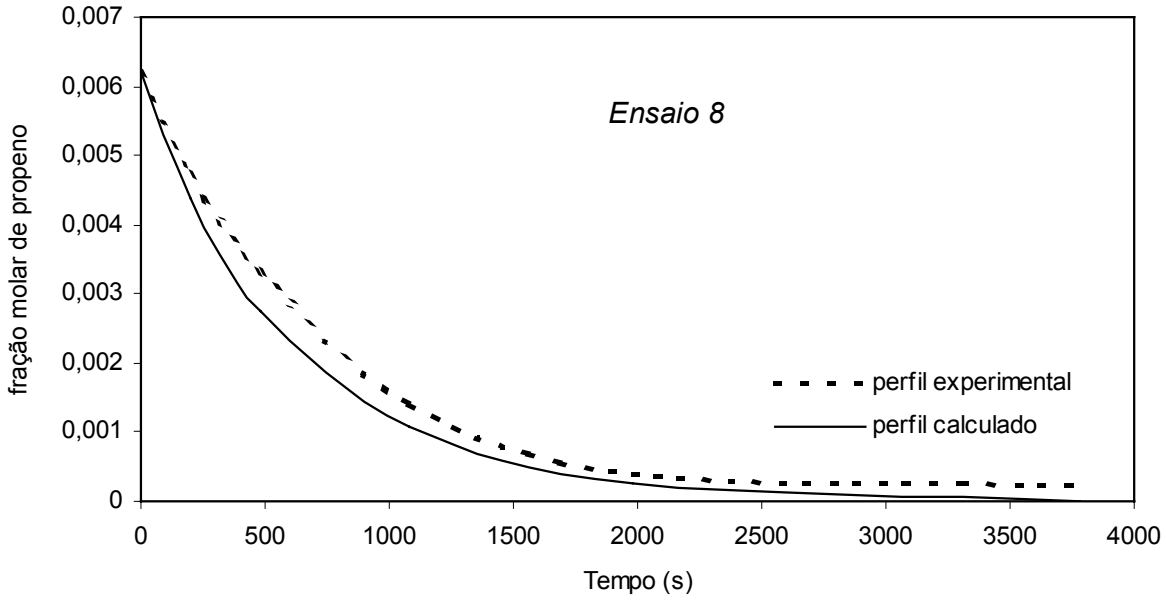

Figura 7: Comparação entre o perfil experimental e o perfil calculado através da cinética ajustada para o *Ensaio 8.*

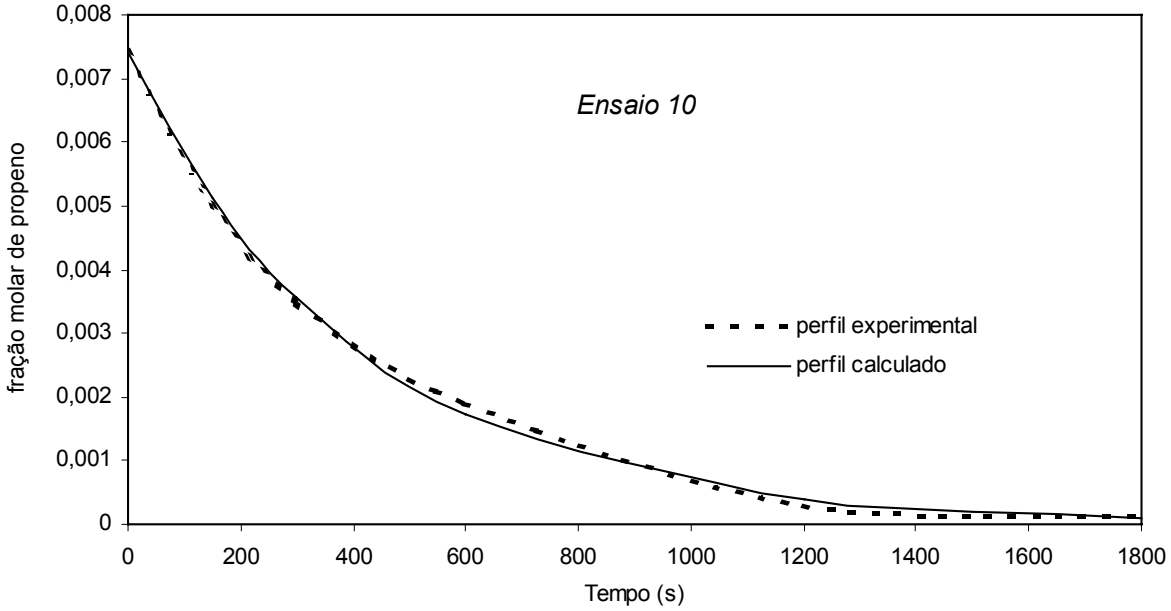

Figura 8: Comparação entre o perfil experimental e o perfil calculado através da cinética ajustada para o *Ensaio 10.*