



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



**Modelagem e simulação de um reator de
hidrotratamento de nafta**

Victor Corcino de Albuquerque

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.

Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Débora Forte da Silva Lage, M.Sc.

Agosto de 2017

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE HIDROTRATAMENTO DE NAFTA

Victor Corcino de Albuquerque

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

Aprovado por:

Fabio Toniolo, D.Sc.

Isabela Leocadio, D.Sc.

João Felipe Mitre, D.Sc.

Orientado por:

Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.

Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.

Débora Forte da Silva Lage, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2017

Albuquerque, Victor Corcino de.

Modelagem e simulação de um reator de hidrotratamento de nafta / Victor Corcino de Albuquerque. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2017.

xii, 75 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Ano. Orientadores: Luiz Fernando Lopes Rodruiges Silva, Paulo Laranjeira da Cunha Lage e Débora Forte da Silva Lage.

1. Palavra chave. 2. Palavra chave. 3. Palavra chave. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Luiz Fernando Lopes Rodruiges Silva, Paulo Laranjeira da Cunha Lage e Débora Forte da Silva Lage. I. Modelagem e simulação de um reator de hidrotratamento de nafta.

*“Se antes de cada ato nosso nos puséssemos a prever todas as
consequências dele, a pensar nelas a sério, primeiro as
imediatas, depois as prováveis, depois as possíveis, depois as
imagináveis, não chegaríamos sequer a mover-nos de onde o
primeiro pensamento nos tivesse feito parar.”*

José Saramago

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por todo o amor que me deram, pelos conselhos e ensinamento, por me proporcionarem sempre as melhores experiências e pelo apoio nas minhas principais decisões.

Aos meus irmãos, pela amizade e companheirismo que construímos e desfrutamos durante todas as etapas de nossas vidas.

Às minhas avós, por todo o carinho e suporte, principalmente nos últimos anos, sem as quais não seria possível a conclusão de mais esta etapa.

À minha namorada, pelo carinho, companheirismo e por estar sempre presente nos melhores momentos dessa jornada.

Aos meus orientadores, pelos conselhos, paciência e apoio durante este longo período de trabalho.

Aos funcionários e professores da UFRJ, em especial da Escola de Química, imprescindíveis durante todo este trabalho, além da fundamental contribuição à minha formação profissional.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo e Biocombustíveis** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCTI, e em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE HIDROTRATAMENTO DE NAFTA

Victor Corcino de Albuquerque
Agosto, 2017

Orientadores: Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.
Prof. Paulo Laranjeira da Cunha Lage, D.Sc.
Eng. Débora Forte da Silva Lage, M.Sc.

Uma das principais etapas do refino de petróleo consiste na remoção de contaminantes através da reação de diversas frações do petróleo com hidrogênio, na presença de catalisador, através dos processos de hidrotreatamento (HDT). Entre eles, a hidrodessulfurização (HDS) é a responsável pela remoção de enxofre. O processo de HDT é aplicado a diferentes correntes dentro de uma refinaria, em especial àquelas que irão compor a mistura final de gasolina e de óleo diesel. Diferentes correntes de nafta produzidas na refinaria são misturadas a fim de produzir a gasolina comercial. Ao longo dos anos, a concentração máxima de contaminantes, entre eles o enxofre, permitida nos combustíveis vêm diminuindo devido às pressões ambientais e legais. Por este motivo, torna-se cada vez mais importante entender e otimizar o processo de HDT dentro das refinarias. O objetivo deste trabalho é desenvolver um modelo de dispersão axial unidimensional de um reator de HDT de nafta e utilizá-lo para verificar a resposta do reator a variações nas condições de entrada. A modelagem do reator foi realizada através de balanços de massa, espécies e energia, utilizando equações cinéticas do tipo Langmuir-Hinshelwood para as taxas de reação dos componentes organossulfurados, dos quais foram considerados tiofeno e benzotiofeno. Os resultados obtidos através das simulações estão, em sua maioria, de acordo os esperados para este tipo de processo, e pôde-se verificar a diferença nos resultados da simples análise das equações cinéticas em comparação com os resultados obtidos da modelagem completa do reator.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Refining and Processing.

MODELING AND SIMULATION OF A NAPHTHA HYDROTREATING REACTOR

Victor Corcino de Albuquerque
August, 2017

Supervisors: Prof. Luiz Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc.
Prof. Paulo Laranjeira da Silva Lage, D.Sc.
Eng. Débora Forte da Silva Lage, M.Sc.

One of the main steps in oil refining is the removal of contaminants through the reaction of several fractions of petroleum with hydrogen, in the presence of a catalyst, through hydrotreating processes (HDT). Among them, hydrodesulphurisation (HDS) is responsible for the removal of sulfur. The HDT process is applied to different streams within a refinery, especially those that will make up the final blend of gasoline and diesel oil. Different naphtha streams produced at the refinery are mixed in order to produce commercial gasoline. Over the years, the maximum concentration of contaminants, including sulfur, allowed in fuels has been decreasing due to environmental and legal pressures. For this reason, it is becoming increasingly important to understand and optimize the HDT process within the refineries. The objective of this work is to develop a one-dimensional axial dispersion model of a naphtha HDT reactor and use it to verify the response of the reactor to variations in the input conditions. The modeling of the reactor was performed through mass, species and energy balances, using Languir-Hinshelwood kinetic equations for the reaction rates of the organosulfur components, which were considered thiophene and benzothiophene. The results obtained through the simulations are mostly in line with those expected for this type of process, and it was possible to verify the difference in the results of the simple analysis of the kinetic equations in comparison to the results obtained from the complete reactor model.

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xii
1 Introdução	1
1.1 Motivação e Objetivo	1
1.2 Estrutura do texto	2
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Introdução	3
2.2 Características do Hidrotratamento	4
2.2.1 Reações	4
2.2.1.1 Hidrodessulfurização (HDS)	5
2.2.1.2 Hidrodesnitrogenação (HDN)	6
2.2.1.3 Hidrodesoxigenação (HDO)	7
2.2.1.4 Hidrodesmetalização (HDM)	7
2.2.1.5 Hidrogenação de Olefinas (HO)	8
2.2.1.6 Hidrogenação de Aromáticos (HDA)	8
2.2.2 Variáveis de Processo	9
2.2.3 Catalisador	10
2.2.4 Reator	12
2.3 Hidrotratamento de Nafta	12
2.3.1 Correntes de Nafta na Refinaria	13
2.3.2 Contaminantes Organosulfurados	14
2.3.3 Modelos Cinéticos	15
2.3.3.1 <i>Lumping</i> e Componente Modelo	15
2.3.3.2 Cinética Heterogênea	16
2.3.4 Modelagem de Reatores de Leito Fixo	18
2.3.4.1 O Modelo de Dispersão Axial	20

3	Modelagem	23
3.1	Reator	23
3.1.1	Geometria	23
3.1.2	Leito Catalítico	23
3.2	Dinâmica do Processo	24
3.3	Coordenadas Espaciais	24
3.4	Número de Fases	24
3.5	Composição da Nafta	25
3.6	Componentes Organosulfurados	26
3.7	Reações Químicas	26
3.8	Queda de Pressão	29
3.9	Dispersão Axial	29
3.10	Equações de Conservação	31
3.10.1	Equação da Continuidade	31
3.10.2	Equação de Energia	31
3.10.3	Equação das Espécies Químicas	34
3.10.4	Condições de Contorno	35
3.11	Cálculo das Propriedades	35
3.11.1	Densidade	35
3.11.2	Viscosidade	36
3.11.3	Velocidade de Entrada	38
3.11.4	Difusividade Molecular	39
4	Procedimento Numérico	41
4.1	Método dos Volumes Finitos	41
4.2	Malha Computacional	42
4.3	Integração no Volume de Controle	43
4.3.1	Discretização do Termo Difusivo	44
4.3.2	Discretização do Termo Fonte	45
4.3.3	Discretização do Termo Advectivo	46
4.4	Discretização do termo transiente	48
4.5	Equação Discretizada para um Volume de Controle Genérico	49
4.6	Discretização dos Volumes de Controle dos Contornos	50
4.6.1	Primeiro Volume de Controle	50
4.6.2	Segundo volume de controle	52
4.6.3	Último volume de controle	53
4.7	Aplicação do Método de Volumes Finitos às Equações de Transporte	54
4.7.1	Energia	54
4.7.2	Espécies Químicas	55

4.8	Cálculo da Velocidade	57
4.9	Algoritmo de Solução do Problema	58
5	Resultados e Discussão	60
5.1	Condições de Operação	60
5.2	Análise das Equações Cinéticas	60
5.2.1	Efeito da Temperatura	61
5.2.2	Efeito da Pressão	61
5.2.3	Efeito da Concentração do Componente Organosulfurado . . .	62
5.2.4	Utilização Conjunta das Equações Cinéticas	63
5.3	Simulações	63
5.3.1	Caso Base	63
5.3.2	Efeito da Concentração de Contaminante	64
5.3.3	Efeito da Razão H_2 /nafta	66
5.3.4	Efeito da Temperatura	68
5.3.5	Efeito da Pressão	68
6	Conclusões	70
6.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	70
	Referências Bibliográficas	72

Lista de Figuras

2.1	Papel dos processos de HDT em uma refinaria - PETROBRAS [1] . . .	5
2.2	Exemplos de reações de HDS - Adaptado de FAHIM <i>et al.</i> [2].	6
2.3	Exemplos de reações de Hidrodesnitrogenação- KRAUSE [3].	7
2.4	Exemplos de compostos organometálicos- KRAUSE [3].	7
2.5	Exemplos de reações de Hidrogenação de Aromáticos - KRAUSE [3].	9
2.6	Relação entre remoção de níquel e enxofre em função do tamanho dos poros - SPEIGHT e OZUM [4].	11
2.7	Componentes sulfurados presentes na nafta - ANTOS e AITANI [5]. .	14
2.8	Etapas de uma reação heterogênea - FOGLER [6].	17
2.9	Classificação dos modelos determinísticos para leitos fixos sugerida por FROMENT e BISCHOFF [7].	19
2.10	Configuração típica de escoamento em meio poroso [8]	20
2.11	Esquema do modelo de dispersão axial - adaptado de DAS e ROETZEL [9].	21
2.12	Valor do inverso de Pe_a em função do número de Reynolds da partícula (Re_p) - LEVENSPIEL [10]	22
3.1	Modelo de reação de hidrogenação do tiofeno.	27
3.2	Modelo de reação de hidrogenação do buteno.	27
3.3	Modelo de reação de hidrogenação do benzotiofeno.	28
3.4	Dados de Pe_a para escoamento de gás - DELGADO [11].	30
3.5	Relação de $\mu \zeta$ e T_r para gases apolares à pressões moderadas - STIEL e THODOS [12].	37
4.1	Discretização do domínio espacial.	42
4.2	Representação de um volume de controle interno.	43
4.3	Representação do primeiro volume de controle.	50
4.4	Representação do segundo volume de controle.	52
4.5	Representação do último volume de controle.	53
5.1	Gráfico da taxa de reação normalizada de tiofeno e benzotiofeno em função da temperatura.	61

5.2	Gráfico da taxa de reação normalizada de tiofeno e benzotiofeno em função da pressão.	62
5.3	Gráfico da taxa de reação normalizada de tiofeno e benzotiofeno por sua fração molar.	62
5.4	Caso base - Tiofeno.	64
5.5	Caso base - Benzotiofeno.	64
5.6	Fração mássica de tiofeno normalizada pelo valor da entrada em função da posição no reator.	65
5.7	Perfil de temperatura ao longo do reator para HDS do tiofeno.	66
5.8	Fração mássica de benzotiofeno normalizada pelo valor da entrada em função da posição no reator.	66
5.9	Perfil de temperatura ao longo do reator para HDS do benzotiofeno.	67
5.10	Fração de tiofeno em função da razão H_2 /nafta.	67
5.11	Fração de benzotiofeno em função da razão H_2 /nafta.	68
5.12	Fração mássica normalizada de tiofeno e benzotiofeno na posição adimensional 0,1 do reator, em função da temperatura.	69
5.13	Fração mássica normalizada de tiofeno e benzotiofeno na posição adimensional 0,1 do reator, em função da pressão.	69

Lista de Tabelas

2.1	Condições operacionais típicas de HDT - PETROBRAS [1]	10
2.2	Reatividade dos catalisadores de HDT - FAHIM <i>et al.</i> [2]	11
2.3	Análise via cromatografia gasosa de compostos derivados do tiofeno em uma amostra de nafta craqueada - YIN e XIA [13]	14
2.4	Distribuição do enxofre nos compostos organossulfurados em amos- tras de nafta - CHENG <i>et al.</i> [14]	15
3.1	Fração molar dos pseudocomponentes considerando distribuição do óleo bruto	26
3.2	Valores dos Parâmetros Cinéticos das Reações de HDS do Tiofeno . .	28
3.3	Valores dos Parâmetros Cinéticos da Reação de HDS do Benzotiofeno	29
3.4	Parâmetros críticos - PEDERSEN <i>et al.</i> [15] e POLING <i>et al.</i> [16] . .	36
4.1	Tratamento do termo fonte de cada componente, em cada reação química	56
5.1	Intervalos de Condições Operacionais Avaliadas	60

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e Objetivo

O petróleo é uma matéria prima utilizada há milhares de anos. Historiadores apontam que há cerca de 5000 anos o asfalto já era usado em algumas aplicações como construção de peças ornamentais, produção de cimento e criação de camadas impermeáveis em barcos. Frações mais leves do petróleo, posteriormente descobertas, também se mostraram importantes pois ofereciam algumas vantagens em tempos de guerra [4]. Atualmente, o número de aplicações dos derivados de petróleo é incontável. As indústrias alimentícia, aeroespacial, agropecuária e farmacêutica são apenas alguns exemplos da vasta gama de aplicações em que o petróleo está presente.

Desde meados do século XIX, o petróleo possui um papel central em diversos setores da indústria e da economia. Seu uso como combustível, porém, vem sendo contestado e debatido devido ao impacto ambiental atrelado à utilização de seus derivados. Novas fontes de energia, menos poluentes, estão sendo desenvolvidas e vêm ganhando força, principalmente na Europa, onde as pressões em busca de sustentabilidade são maiores.

Contudo, não é possível vislumbrar uma total substituição do petróleo como fonte de energia num futuro próximo devido à alta demanda energética mundial e às limitações atuais das tecnologias alternativas. Assim, é necessário diminuir o impacto ambiental causado pela queima dos combustíveis derivados do petróleo, principalmente no que diz respeito à emissão de poluentes, para que este se enquadre nas regulamentações ambientais que se tornam cada vez mais rígidas.

A queima de derivados do petróleo para obtenção de energia tem como consequência a emissão de uma mistura de gases que apresentam características distintas e intrinsecamente dependentes da composição e pureza do combustível. O enxofre, por exemplo, um dos principais contaminantes do petróleo, é responsável pela formação dos gases SO_x , principalmente o SO_2 . O nitrogênio, outro contami-

nante presente no óleo cru, porém em menor concentração, gera os gases do grupo NO_x .

Denomina-se de *hidrotratamento* os processos empregados para a remoção de contaminantes de diferentes frações de petróleo, como: naftas, querosene, gasóleos, entre outras correntes obtidas através dos diversos processos de refino que podem ser entrados nas refinarias. O hidrotratamento permite a remoção de enxofre, nitrogênio, oxigênio, halogênios e metais dessas frações, utilizando o hidrogênio como principal insumo, e na presença de catalisadores metálicos.

As diversas correntes de nafta produzidas na refinaria são, em sua maioria, submetidas a processos de hidrotratamento, para remoção do enxofre e aumento da estabilidade, antes de serem misturadas para compor a gasolina, produto final a ser comercializado.

O objetivo deste trabalho é modelar um reator de hidrotratamento de nafta obtida da destilação direta do petróleo, em específico o seu processo de Hidrodessulfurização (HDS), e analisar seu comportamento sob diferentes condições operacionais.

1.2 Estrutura do texto

O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do hidrotratamento de forma geral e de suas principais características, em específico do processo de hidrodessulfurização da nafta. O Capítulo 3 consiste no desenvolvimento do modelo determinístico utilizado para a simulação do reator, com todas suas hipóteses e simplificações. O Capítulo 4 desenvolve a metodologia numérica utilizada para a resolução do modelo obtido no capítulo anterior. O Capítulo 5 apresenta as análises das equações cinéticas consideradas e os resultados das simulações do modelo desenvolvido, sob diferentes condições operacionais, e a discussão a respeito dos resultados obtidos. O Capítulo 6 apresenta as conclusões a partir dos resultados obtidos, assim como sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

O petróleo é uma mistura complexa de várias moléculas orgânicas do grupo dos hidrocarbonetos, moléculas que apresentam apenas átomos de carbono e hidrogênio em sua cadeia. Contudo, também estão presentes derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, entre outros, além de compostos organometálicos.

O petróleo bruto é enviado para as refinarias para ser processado, gerando assim os derivados necessários ao abastecimento do mercado. O primeiro processo ao qual é submetido é a Destilação, onde ele é separado em misturas complexas de componentes denominadas frações básicas de petróleo, as quais são definidas por faixas de ebulição.

As frações obtidas na Destilação são enviadas para outras unidades de processo, que podem ser de conversão ou tratamento, antes de se tornarem o produto final a ser comercializado. Entre os processos de conversão que podem ser encontrados nas refinarias, estão o Craqueamento Catalítico - importante para a produção de gasolina - e o Coqueamento Retardado, fundamental para a produção de corrente que, após tratadas, incorporarão a mistura final do óleo diesel.

Entre os processos de tratamento, destacam-se, na atualidade, os processos de Hidrotratamento, nos quais diversas frações de petróleo, como naftas, querosene e galóleos, são tratadas na presença de hidrogênio e catalisador, para remoção de contaminantes (enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais, etc.) e melhora da estabilidade dessas correntes à oxidação. Devido à crescente busca de melhoria na qualidade dos derivados de petróleo, no tocante à redução do teor de contaminantes, principalmente o enxofre, os processos de Hidrotratamento tornaram-se fundamentais no parque de refino, tanto no Brasil quanto no mundo.

2.2 Características do Hidrotratamento

O princípio dos processos de hidrotratamento consiste em propiciar a reação de diversas frações de petróleo com o H_2 , na presença de catalisador, sob condições de processo apropriadas, a fim de eliminar contaminantes dessas frações. Os processos de hidrotratamento são provavelmente o avanço tecnológico mais importante do século XX em relação ao refino do petróleo. Para exemplificar a sua importância, segundo SPEIGHT e OZUM [4], em 1998, cerca de 35% de todo o óleo produzido no mundo passou por alguma etapa de hidrotratamento.

Os objetivos gerais dos processos de hidrotratamento (HDT) podem ser resumidos em:

- Remoção de contaminantes, tais como:
 - Enxofre, por meio de reações de Hidrodessulfurização (HDS);
 - Nitrogênio, por meio de reações de Hidrodesnitrogenação (HDN);
 - Oxigênio, por meio de reações de Hidrodesoxigenação (HDO);
 - Metais, por meio de reações de Hidrodesmetalização (HDM);
- Hidrogenação de Olefinas (HO), para aumento da estabilidade das correntes à oxidação;
- Hidrogenação de Aromáticos (HDA), para aumento da estabilidade e qualidade de alguns derivados como o óleo diesel.

Além de melhorar a qualidade do produto final, a remoção de contaminantes evita a contaminação dos catalisadores das etapas posteriores do refino.

Os processos de HDT aplicam-se tanto a correntes provenientes da destilação atmosférica quanto da destilação a vácuo de petróleo, assim como a correntes advindas de outros processos dentro da refinaria. A Figura 2.1 apresenta um esquema de refino típico das refinarias brasileiras.

As características do processo de HDT variam em função da carga a ser tratada e do objetivo que se deseja alcançar na unidade de hidrotratamento, ou seja, da qualidade do produto.

2.2.1 Reações

As principais reações de hidrotratamento da nafta estão relacionadas à eliminação do enxofre e nitrogênio presentes em todas as correntes, assim como as reações de hidrogenação de olefinas. As reações de HDO, HDM e HDA são também descritas brevemente nesta seção.

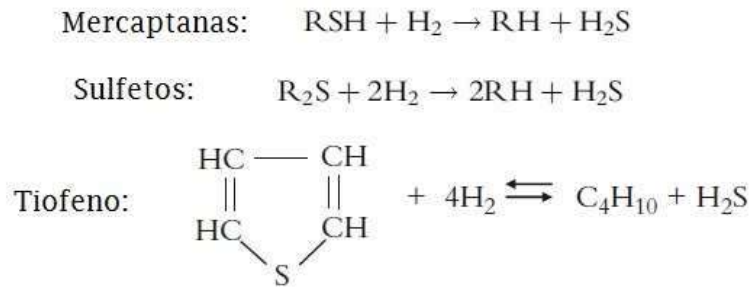


Figura 2.2: Exemplos de reações de HDS - Adaptado de FAHIM *et al.* [2].

cadadas. Já na nafta craqueada, gerada através do processo de Craqueamento Fluido Catalítico (FCC), estão presentes moléculas mais complexas como o metilbenzotiofeno e tetrafeniltiofeno, e a retirada do enxofre dessas moléculas demanda condições um pouco mais severas [18].

As reações envolvidas no processo de HDS são irreversíveis e um pouco exotérmicas [19], e sofrem inibição pela presença de H_2S . Também é possível que haja a recombinação do H_2S com olefinas, formando novamente as mercaptanas. Por isso, é necessária a remoção do H_2S tanto para a recirculação do hidrogênio, quanto para as posteriores etapas de refino.

2.2.1.2 Hidrodesnitrogenação (HDN)

Os processos de HDN são responsáveis pela remoção de átomos de nitrogênio que se apresentam na forma de derivados orgânicos nitrogenados. Apesar de praticamente não estar presente na fração da nafta, a quantidade de nitrogênio em moléculas de maior massa molar é significativa. Quanto presentes em combustíveis, os compostos nitrogenados causam envenenamento de catalisadores. Por aquecimento em condições oxidantes, as chamas básicas tendem a se degradar, dando coloração aos derivados.

Assim como as reações de HDS, as reações de HDN também são exotérmicas, porém são reversíveis. Para obter maior conversão, são utilizadas altas concentrações de hidrogênio nos processos de HDN.

Nas unidades de HDT de diesel, a redução da concentração de nitrogênio, além de contribuir para a diminuição da emissão de NO_x , também contribui para a remoção de enxofre, pois os compostos nitrogenados inibem as reações de HDS.

A remoção de nitrogênio é especialmente importante no tratamento de querosene, pois este causa a oxidação térmica do combustível a altas temperaturas [3].

Numa unidade de HDT de querosene de aviação, o processo de HDN também tem grande importância uma vez que os compostos nitrogenados favorecem a oxidação térmica do querosene a altas temperaturas

A Figura 2.3 apresenta algumas das reações que acontecem nos processos de Hidrodesnitrogenação.

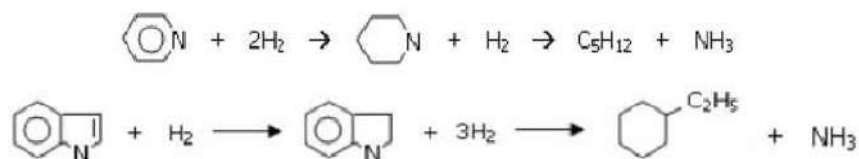


Figura 2.3: Exemplos de reações de Hidrodesnitrogenação- KRAUSE [3].

2.2.1.3 Hidrodesoxigenação (HDO)

Os compostos oxigenados estão presentes em baixa quantidade na maior parte dos derivados de petróleo, de maneira que dificilmente atingem concentrações maiores que 0,5% em massa. As reações de HDO são rápidas, exotérmicas e irreversíveis [19].

2.2.1.4 Hidrodesmetalização (HDM)

Os metais estão presentes principalmente nas frações mais pesadas do petróleo. Eles formam complexos de alta massa molar que causam rápida desativação dos catalisadores utilizados nos processos de HDT. Dessa forma, as reações de HDM ocorrem principalmente no início dos reatores e desativam o catalisador próximo à entrada e são realizados antes da remoção de outros contaminantes [3].

Devido a isso, são utilizados leitos de guarda, que são catalisadores de menor atividades e suportados em partículas de maior diâmetro que o catalisador principal, a fim de facilitar a remoção dos metais. Estes leitos de guarda são responsáveis por aumentar o tempo de campanha dos reatores de HDT [3].

A Figura 2.4 apresenta exemplos de compostos organometálicos presentes no petróleo.

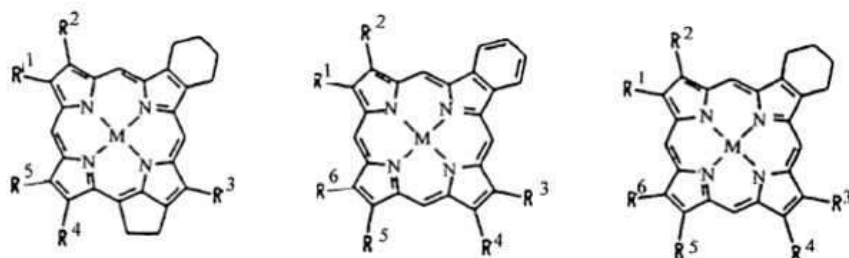


Figura 2.4: Exemplos de compostos organometálicos- KRAUSE [3].

2.2.1.5 Hidrogenação de Olefinas (HO)

As olefinas, hidrocarbonetos insaturados, estão praticamente ausentes do óleo cru, de modo que as correntes provenientes da destilação atmosférica do petróleo apresentam baixas concentração desses componentes. Dentro de uma refinaria, as correntes que apresentam as maiores concentrações de olefinas são aquelas provenientes de processos de conversão que envolvem quebra de moléculas, como o Craqueamento Fluido Catalítico (FCC) e o Coqueamento Retardado [3].

A hidrogenação de olefinas é um processo altamente exotérmico [20]. Portanto, nos processos que têm como objetivo a eliminação de olefinas, a temperatura do meio reacional deve ser bem controlada a fim de evitar a desativação do catalisador, o que a longo prazo diminuiria o rendimento do processo.

A presença de olefinas na gasolina é importante pois estas contribuem para a boa octanagem do produto final. Devido à sua baixa concentração no óleo cru, a nafta DD, obtida através da destilação atmosférica, possui baixa octanagem. Para compensar este fato, após tratada, a nafta DD é misturada a outras correntes de maior octanagem, como a corrente de nafta proveniente de uma unidade de FCC, chamada nafta craqueada, que possui maior teor de olefinas.

Para garantir a octanagem da gasolina, no tratamento da nafta craqueada é importante realizar uma hidrogenação seletiva a fim de eliminar os contaminantes, porém manter uma elevada octanagem. A nafta craqueada representa de 70% a 75% da mistura final da gasolina, o que justifica a necessidade de controlar a hidrogenação das olefinas.

Já nos processos de HDT de diesel, é desejado saturar as olefinas e diolefinas, assim como os compostos aromáticos, pois estes prejudicam o índice de cetano do óleo diesel e comprometem o desempenho da combustão nos motores [3].

2.2.1.6 Hidrogenação de Aromáticos (HDA)

O objetivo dos processos de hidrogenação de aromáticos, como o próprio nome sugere, é a redução ou diminuição do número de compostos que possuem pelo menos um anel aromático.

As reações de HDA são exotérmica e reversíveis, de modo que é necessário manter elevada concentração de hidrogênio a fim de favorecer a reação direta.

Uma das principais aplicações de processos de HDA é no hidrotreatamento de diesel, pois seu tratamento melhora o número de cetano, que é uma medida da sua qualidade de combustão. Além disso, compostos aromáticos são responsáveis por aumentar a viscosidade, dificultando o processo de nebulização do combustível nos bicos injetores do motor [18].

Além do diesel, correntes advindas do processo de FCC são comumente subme-

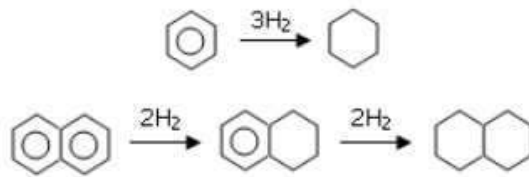


Figura 2.5: Exemplos de reações de Hidrogenação de Aromáticos - KRAUSE [3].

tidas a etapas de HDA.

2.2.2 Variáveis de Processo

As principais variáveis de processo em uma unidade de HDT são:

- **Pressão total e pressão parcial de hidrogênio:** quanto maiores os valores destas pressões, mais favorecida serão algumas reações, como HDN e HDA. É vantajoso manter altas pressões parciais de hidrogênio, pois desta maneira são obtidos alguns efeitos desejáveis, como o prolongamento do tempo de vida do catalisador e maior conversão [21]. A pressão parcial de hidrogênio, nos reatores de HDT, usualmente é maior que a pressão parcial dos hidrocarbonetos [22]. A manutenção de uma alta pressão total também evita a formação de coque.
- **Temperatura:** a temperatura do reator é o principal fator que determina os tipos de compostos que podem ser removidos num processo de HDT, além de afetar diretamente o tempo de vida do catalisador. Altas temperaturas favorecem as reações de HDT, porém valores excessivos podem causar o craqueamento térmico da carga, o que gera olefinas e conseqüentemente sua saturação, numa reação que também é exotérmica, causando o aparecimento de pontos quentes. Além disso, temperaturas excessivas também diminuem o tempo de vida do catalisador [23].
- **Velocidades espacial (VE):** é definida como o inverso do tempo de residência ($VE = 1/t_{residência}$). Ela é inversamente proporcional ao rendimento da reação, uma vez que um acréscimo na velocidade espacial diminui o tempo de residência da carga dentro do reator, portanto diminuindo também o tempo de contato com o catalisador.
- **Razão H_2 /Carga:** é usualmente determinada pela razão entre o volume total de hidrogênio alimentado ao reator em condições padrão (desconsiderando o reciclo) e o volume líquido de carga alimentados no reator [23]. Está intrinsicamente ligada à pressão parcial de hidrogênio. Esta variável de processo

Tabela 2.1: Condições operacionais típicas de HDT - PETROBRAS [1]

Operação	VE (h^{-1})	H ₂ /HC (Nm ³ /m ³)	Pressão Parcial de H ₂ (kgf/cm ²)	Temperatura (°C) Início de Campanha (SOR)
Nafta DD	1,0 - 5,0	50 - 150	15	290
Nafta de Coqueamento	2,0 - 8,0	169 - 253	15 - 30	260 - 290
Diesel	0,5 - 3,0	150 - 400	35 - 55	350
Gasoleo de Vácuo	0,5 - 2,0	400 - 900	55 - 70	360
Residuo de Vácuo	0,2 - 0,5	505 - 900	125 - 160	370

controla o excesso de H_2 no meio reacional e afeda diretamente o rendimento da reação. Uma maior razão H_2 /Carga aumenta o custo do processo.

Os valores das variáveis de processo de uma unidade de HDT dependem do tipo de carga: uma unidade de HDT de resíduo de vácuo precisará de condições de operação bem mais severas que uma unidade de HDT de nafta, por exemplo.

A Tabela 2.1 apresenta valores usuais das principais variáveis de processo para unidades de HDT de diferentes cargas.

2.2.3 Catalisador

Os catalisadores utilizados nos processos de hidrotreamento são compostos por metais suportados em óxidos refratários, formando um sistema heterogêneo no qual a carga e o H_2 escoam através do leito catalítico e se difundem para dentro dos poros do catalisador e então sofrem adsorção, ocupando os sítios ativos do catalisador, onde efetivamente ocorrem as reações de HDT.

A maioria dos catalisadores utilizados comercialmente para hidrotreamento são suportados em alumina ($\gamma-Al_2O_3$), e em alguns casos com pequenas quantidade de sílica (SiO_2) ou fósforo (P). Os principais metais responsáveis pela atividade catalítica são molibidênio (Mo) e tungstênio (W), modificados por promotores como cobalto (Co) ou níquel (Ni). A quantidade de cada componente depende da aplicação para a qual o catalisador será utilizado [23].

Esses tipos de catalisadores possuem altos valores de área superficial, na faixa de 200 m^2/g - 300 m^2/g . Para reações de HDS, como mostra a Tabela 2.2, o mais utilizado é o catalisador de $CoMo$ /alumina, pois apresenta maior atividade para este tipo de reação, enquanto que o catalisador de $NiMo$ /alumina é mais utilizado quando se deseja promover mais reações de HDN e HDA. Ainda, o catalisador de NiW /alumina possui alta desempenho em processos de HDA, e possui aplicações específicas [2].

Os catalisadores de $CoMo$ e $NiMo$ são utilizados para processos desde HDS de

Tabela 2.2: Reatividade dos catalisadores de HDT - FAHIM *et al.* [2]

Catalisador	HDS	HDN	HDA
<i>CoMo</i> /alumina	Excelente	Bom	Razoável
<i>NiMo</i> /alumina	Muito bom	Muito bom	Bom
<i>NiW</i> /alumina	Bom	Bom	Excelente

nafta até de resíduos. Eles ainda podem ser utilizados para processos HDM, pois a deposição de metais é diretamente proporcional ao tamanho dos poros, enquanto que as reações de HDS são inversamente proporcionais ao seu tamanho [2], como mostrado na Figura 2.6.

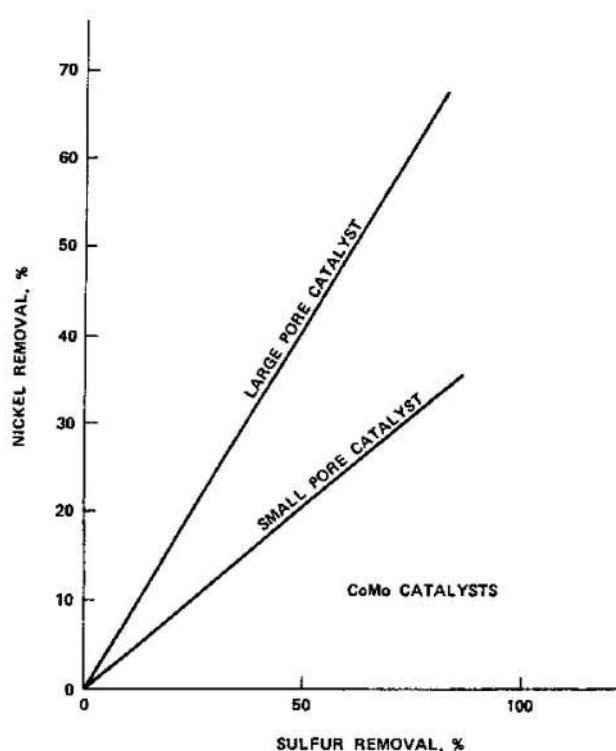


Figura 2.6: Relação entre remoção de níquel e enxofre em função do tamanho dos poros - SPEIGHT e OZUM [4].

Os catalisadores de HDT apresentam desativação gradual ao longo do tempo de campanha da unidade, porém esta se mantém a níveis toleráveis, podendo inclusive ser viável a manutenção do mesmo leito catalítico durante todo o tempo de campanha do reator [3], que, dependendo do processo, pode durar de 3 a 6 anos. A desativação do catalisador de HDT pode ocorrer por envenenamento (*As*, *Si*, *Na*, *Ni*, *V*), pela formação de coque, pela deposição de impurezas da própria carga, pela decomposição ou sintetização da fase ativa. Além da desativação, pode ocorrer ainda a obstrução do leito catalítico pela deposição de materiais na parte externa das partícutas do catalisador (coque, principalmente).

O efeito de desativação por deposição de coque e metais é mais comum em

processos onde a carga é mais pesada, como no hidrotreamento de resíduos. No caso do HDS de nafta, estes fenômenos ocorrem muito lentamente e a vida útil do leito catalítico pode chegar a vários anos.

2.2.4 Reator

A escolha do reator para um processo é realizada com base nas características da reação, na fase da carga, na liberação ou absorção de energia, nas condições do processo, entre outros fatores.

Para reações heterogêneas e cargas fluidas, características comuns a todas as reações de hidrotreamento, os reatores de leito fixo são uma escolha natural. Adequado para cargas líquidas, gasosas ou ambas (multifásicas), este tipo de reator elimina a necessidade de separação do catalisador após a reação.

Os reatores de leito fixo com cargas multifásicas são chamados de *trickle bed reactors* (TBRs), onde a fase gasosa é contínua e a fase líquida, dispersa. Usualmente posicionados na direção vertical, estes reatores podem operar com ambas as fases no sentido descendente (co-corrente) ou com sentidos contrários, onde o líquido escoar para baixo e o gás, para cima (contracorrente) [23]. Assim como os reatores com carga multifásica, aqueles com carga monofásica também são posicionados na direção vertical.

Nos processos de HDT, os reatores possuem isolamento externo, de modo que operam quase que adiabaticamente. Contudo, como as reações são bastante exotérmicas, a quantidade de energia liberada nas reações de HDT pode sobreaquecer a carga a uma temperatura acima da ideal, causando o craqueamento indesejado de algumas moléculas e contribuindo para a desativação do catalisador. Uma das técnicas utilizadas para contornar este problema é utilização de *quenches* entre leitos catalíticos [23]. Um *quench* se constitui na injeção de uma corrente líquida ou gasosa no meio reacional, que pode auxiliar a diminuição da temperatura do meio. No caso do HDS, o hidrogênio é usualmente usado como *quench* pois contribui tanto para a diminuição da temperatura do meio reacional quanto para aumentar a taxa de reação, uma vez que é um dos reagentes.

2.3 Hidrotreamento de Nafta

A nafta é constituída por uma grande quantidade de componentes que possuem ponto de ebulição, em sua maioria, na faixa entre os pontos de ebulição do n-pentano e do n-dodecano, aproximadamente de 30 °C a 200 °C [5]. Estão presentes hidrocarbonetos saturados, insaturados, lineares, ramificados, cíclicos e aromáticos, além de compostos sulfurados e nitrogenados. MELPOLDER *et al.* [24] apresenta

um estudo detalhado da composição de uma amostra de nafta craqueada, onde pode ser observada a presença de centenas de componentes.

Seu principal uso é como combustível, compondo a gasolina, mas possui também utilidade como solvente e matéria prima para a indústria petroquímica.

Durante seu refino, a nafta pode passar por processos de HDS, HDN e HO, a depender de sua origem. Em especial, os processos de HDS estão entre os mais importantes em uma refinaria, especialmente das frações de nafta e diesel. Contudo, estes dois apresentam características bem distintas devido às próprias diferenças entre suas cargas, tanto em suas características físicas quanto nos tipos de contaminantes.

2.3.1 Correntes de Nafta na Refinaria

Diferentes etapas da refinaria produzem correntes de nafta. Por exemplo, a nafta obtida através da destilação atmosférica do petróleo é também conhecida como nafta de destilação direta, ou nafta DD. Esta nafta possui baixo número de octano, o que é indesejado para produção de gasolina. O índice de octanagem está diretamente ligado à presença de hidrocarbonetos aromáticos, olefinas e isoparafinas na carga, e representa a resistência do combustível à detonação.

Para melhorar a octanagem da gasolina, são misturadas à nafta DD diferentes correntes provenientes de outras unidades da refinaria. A nafta craqueada, por exemplo, é proveniente do processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), e possui octanagem muito superior à nafta DD. Ela chega a compor de 70% a 75% da mistura final de gasolina.

Também é possível obter nafta através de um processo de conversão de petróleos pesados, denominado coqueamento retardado, no qual o resíduo de vácuo (RV), fração proveniente de destilação à vácuo, é craqueado termicamente, produzindo frações mais leves. Uma destas frações é a denominada nafta de coqueamento, que deve ser hidrotratada antes de ser incorporada à mistura final de gasolina.

Enquanto que cargas mais pesadas, como o resíduo de vácuo, apresentam maiores concentrações e variedade de contaminantes, cargas leves, como a nafta DD, apresentam baixas concentrações e poucos tipos de contaminantes [23]. A nafta DD, por já possuir naturalmente uma baixa octanagem e ter como principal contaminante o enxofre, passa por um processo de HDS sem precisar do controle da hidrogenação de olefinas em sua etapa de hidrotratamento, uma vez que não tem olefinas. Por outro lado, a nafta craqueada possui olefinas que contribuem para a octanagem da mistura final da gasolina. Dessa forma, no processo de HDS de nafta craqueada, deve-se controlar a hidrogenação, a fim de evitar a saturação das olefinas, com conseqüente perda de octanagem.

Tabela 2.3: Análise via cromatografia gasosa de compostos derivados do tiofeno em uma amostra de nafta craqueada - YIN e XIA [13]

Componentes	Razão percentual do total de tiofenos (%)	Teor de enxofre na nafta ($\mu\text{g/g}$)
Tiofeno	6,3	69,2
2-metil-tiofeno	10,0	109,8
3-metil-tiofeno	13,8	152,6
Dimetil-tiofenos	35,4	389,8
Tiofeno desconhecido	4,0	43,9
Iso-propiltiofeno	2,4	26,4
Metileiltiofeno	4,2	46,1
Trimetiltiofeno	5,6	61,5
Tiofeno desconhecido	1,6	17,6
Treimetiltiofeno	4,1	45,0
Alquiltiofeno de 4 carbonos	10,5	116,4
Tiofeno desconhecido	2,1	23,0

Já a nafta de coqueamento, proveniente do craqueamento térmico do resíduo de vácuo, possui grande quantidade e variedade de contaminantes e passa por um processo de HDT não seletivo para a remoção de enxofre, nitrogênio e oxigênio, além da saturação de todas as olefinas e diolefinas. A nafta de coqueamento hidrotratada pode ser incorporada à mistural final de gasolina ou ser destinada à indústria petroquímica (nafta petroquímica).

2.3.2 Contaminantes Organosulfurados

De acordo com BRUNET *et al.* [25], na faixa de ebulição da nafta estão presentes, entre os compostos organossulfurados, mercaptanas lineares, sulfetos, tiofenos e alquiltiofenos, tiofenóis e benzotiofenos. A Figura 2.7 apresenta alguns dos compostos sulfurados mais leves identificados na nafta [5].

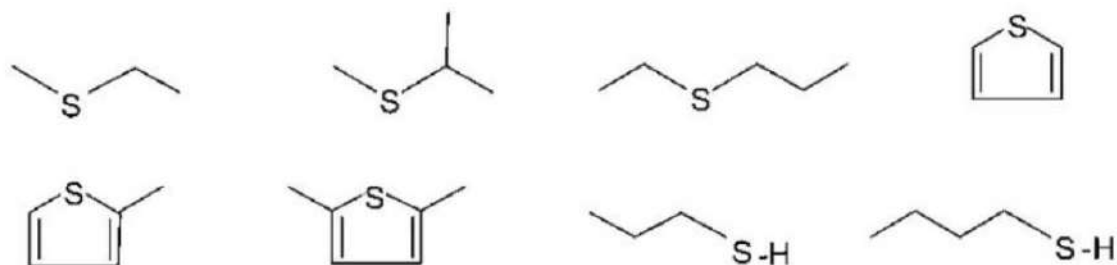


Figura 2.7: Componentes sulfurados presentes na nafta - ANTOS e AITANI [5].

Assim como o tiofeno, diversas moléculas similares estão presentes na nafta. YIN e XIA [13] realizaram um análise cromatográfica de uma amostra de nafta craqueada para identificar estes componentes, cujo resultado está apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.4: Distribuição do enxofre nos compostos organossulfurados em amostras de nafta - CHENG *et al.* [14]

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Mercaptanas e Sulfetos	7	12	26
Tiofenos	59	56	42
Benzotiofenos e similares	30	17	29
Óxidos de enxofre	4	15	3

A distribuição de enxofre nos componentes organossulfurados depende principalmente do tipo de nafta analisada e de sua origem. CHENG *et al.* [14] investigou a distribuição do enxofre nos componentes organossulfurados presentes na nafta, conforme apresentado na Tabela 2.4. As amostras A, B e C representam composições típicas de nafta de três origens distintas.

2.3.3 Modelos Cinéticos

Os modelos cinéticos utilizadas para representar processos de HDS diferem entre si nos componentes considerados e no tipo de equações cinéticas utilizadas.

2.3.3.1 *Lumping* e Componente Modelo

Devido ao grande número de componentes da nafta, centenas de reações químicas acontecem num reatores de hidrotreatamento, o que torna impraticável o desenvolvimento de modelos que considerem explicitamente todas estas reações.

As reações que ocorrem em reatores de hidrotreatamento, além de dependerem dos parâmetros tradicionais, como concentração dos reagentes e produtos, pressão e temperatura, também dependem dos outros componentes presentes na mistura e que não participam diretamente das reações. É o caso, por exemplo, dos compostos nitrogenados, que competem com os compostos sulfurados pelos mesmos sítios ativos do catalisador [26]. Diferentes reações de HDS também têm influência entre si devido à produção de H_2S , que atua como inibidor das próprias reações. Além disso, o próprio contaminante pode atuar como inibidor da reação de hidrotreatamento.

Todos estes fatores elevam bastante a complexidade do meio reacional e a análise destes sistemas. Segundo ANCHEYTA [23], são estes os motivos que levaram poucos trabalhos a reportar experimentos com cargas reais de frações de petróleo em condições industriais, pois na maior parte dos casos não seria possível extrair informação dos efeitos individuais de cada fenômeno e atribuí-los a determinado componente.

Em alguns casos, como no desenvolvimento de novos catalisadores, é imprescindível realizar testes em escala piloto utilizando cargas reais para confirmar as

características do novo produto sob condições industriais. Porém, para fins de modelagem, a escolha de componentes modelo é a mais adequada.

Em alguns trabalhos experimentais, a modelagem cinética é realizada utilizando-se a técnica de *lumping*, que baseia-se no agrupamento de moléculas similares em *lumps*, como no estudo realizado por MARROQUÍN e ANCHEYTA [27], que determinou as equações cinéticas do hidrotratamento de gasóleo de vácuo em função das concentrações de *lumps* de enxofre, nitrogênios e moléculas aromáticas. Em seu estudo de saturação de olefinas, ARAÚJO [28] utilizou um único *lump* para representar tanto as olefinas quanto as diolefinas e uma única taxa cinética na modelagem do sistema.

Contudo, essa abordagem gera uma equação cinética adequada apenas para a carga analisada, que possui uma certa proporção de componentes organossulfurados. Quando é realizado um estudo não relacionado a uma carga de origem específica, pode-se escolher um ou mais componentes a serem utilizados como representantes do comportamento global dos reagentes, chamados de *componentes modelo*. Nos estudos de HDS de nafta, o componente modelo mais utilizado é o tiofeno, como no trabalho de HASTAOGLU e JIBRIL [29]. Esta abordagem é bastante utilizada também quando são realizados estudos de envenenamento e de inibição, como citado por BRUNET *et al.* [25], que aponta diversos trabalhos a esse respeito.

2.3.3.2 Cinética Heterogênea

Uma vez que utilizam catalisadores na fase sólida, as reações de hidrotratamento são heterogêneas. A cinética de reações heterogêneas é bastante complexa, pois além da reação química em si, outros fenômenos devem ser considerados.

A reação ocorre quando ambos os reagentes se encontram adsorvidos nos sítios ativos do catalisador, localizados no interior dos poros. Porém, antes de sua adsorção na superfície do catalisador, os reagentes passam por etapas de difusão externa e interna.

De acordo com FOGLER [6], as etapas de uma reação catalítica, representadas na Figura 2.8, podem ser descritas como:

1. Transferência de massa dos reagentes (por exemplo, da espécie A) do seio do fluido até a superfície do catalisador
2. Difusão do reagente a partir da superfície, através dos poros do catalisador, para as proximidades da região catalítica
3. Adsorção do reagente A na superfície catalítica
4. Reação na superfície do catalisador (por exemplo, $A \rightarrow B$)
5. Dessorção dos produtos (por exemplo, B) da superfície

6. Difusão do produto desde a região catalítica até a superfície externa do catalisador
7. Transferência de massa do produto desde a superfície do catalisador até o seio do fluido

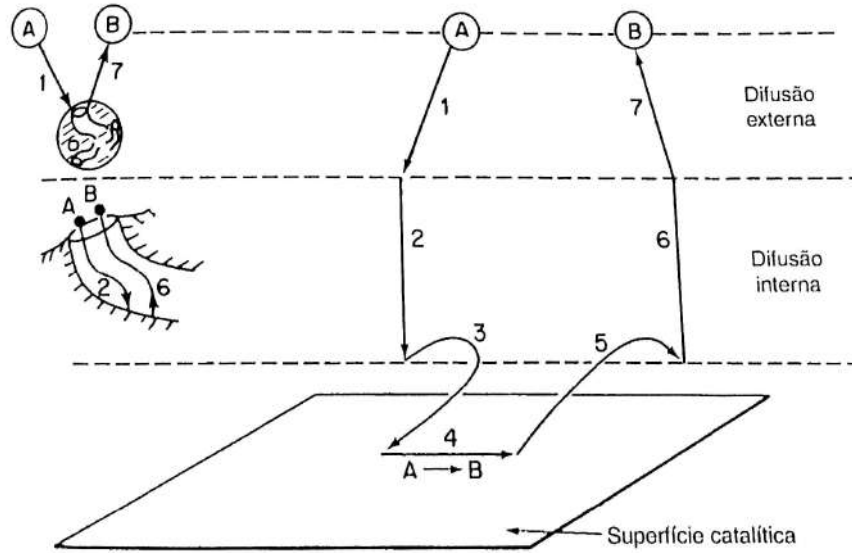


Figura 2.8: Etapas de uma reação heterogênea - FOGLER [6].

Quando a velocidade das etapas de difusão é grande em comparação com a taxa cinética, pode-se utilizar a hipótese de reação *pseudohomogênea*, que supõe que as concentrações dos reagentes no seio do fluido são iguais às concentrações na superfície do catalisador. Assim, apenas a taxa cinética intrínseca da reação é considerada.

De acordo com ANTOS e AITANI [5] e ANCHEYTA [23], o tamanho das partículas dos catalisadores de hidrotratamento é escolhido de forma a minimizar os efeitos de difusão interna e externa, de modo que comumente é utilizada a hipótese de pseudohomogêneo para a modelagem cinética deste tipo de sistema.

Quando em condições específicas, é possível utilizar um modelo de *pseudo-primeira-ordem* para representar a cinética a reação, como no trabalho de CHEN e DABROS [30], que modela um reator de hidrotratamento de nafta em escala piloto. As reações deste modelo possuem a forma apresentada na Equação 2.1:

$$-r_S = k_S C_S \quad (2.1)$$

onde r_S é a taxa de reação, k_S é a constante da reação e C_S é a concentração de contaminante.

Esta abordagem engloba na constante k_S os efeitos de adsorção e a taxa cinética da reação. Contudo, estes valores são altamente sensíveis às condições de operação do reator, que podem variar ao longo do seu comprimento.

Além do modelo de pseudo-primeira-ordem, as reações de hidrotratamento são comumente representadas por equações cinéticas do tipo Langmuir-Hinshelwood, mais apropriadas para modelagem de reações heterogêneas, uma vez que consideram explicitamente os efeitos de adsorções e dessorção na equação cinética assim como os efeitos de inibição por ocupação de sítios ativos. A Equação 2.2 é um exemplo do tipo Langmuir-Hinshelwood, elaborada por MARROQUÍN e ANCHEYTA [27] para representar a reação de HDS do gasóleo de vácuo.

$$-r_{HDS} = k_{HDS} \frac{C_S(C_{H_2})^{0,45}}{(1 + K_{H_2S}C_{H_2S})^2} \quad (2.2)$$

onde K_{H_2S} é a constante de adsorção de H_2S . Nas equações do tipo Langmuir-Hinshelwood, os componentes presentes no denominador da equação cinética são aqueles responsáveis pelos efeitos de inibição.

Todavia, conforme apontado por BRUNET *et al.* [25], diversos estudos demonstraram que, além do H_2S , tanto o hidrogênio quanto o próprio contaminante são inibidores das reações de HDS. GIRGIS e GATES [31] apresentam várias equações cinéticas de componentes modelo de HDS, entre elas, a Equação 2.3, proposta por VAN PARJIS e FROMENT [32] para a reação do tiofeno com hidrogênio, que leva em consideração a inibição causada tanto pelo H_2S quanto pelos reagentes.

$$-r_T = \frac{k_{T,\sigma} K_{T,\sigma} K_{H_2,\sigma} P_T P_{H_2}}{(1 + (K_{H_2,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + K_{T,\sigma} P_T + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S}/P_{H_2})^3} \quad (2.3)$$

onde o subscrito T representa o tiofeno, P_i é a pressão parcial do componente i e σ representa o sítio ativo do catalisador onde ocorre a reação.

2.3.4 Modelagem de Reatores de Leito Fixo

No interior dos reatores de leito fixo, ocorrem diversos fenômenos além da reação química em si: geração e transporte de energia, transporte de massa do seio do fluido para os poros do catalisador, troca térmica com o ambiente, transporte de espécies químicas, transporte de espécies entre fases quando houver mais de uma fase fluida, adsorção das espécies no catalisador, entre outros.

Todos estes fenômenos ocorrem simultaneamente e devem ser considerados durante o desenvolvimento de um modelo que represente bem este sistema. Os modelos determinísticos mais completos são desenvolvidos com base nas equações da continuidade e dos balanços de momento, energia e espécies químicas, fenômenos de superfície, além das equações da taxa das reações químicas que ocorrem em seu interior. Uma vez que os reagentes e o catalisador encontram-se em fases distintas, o modelo cinético deve levar em consideração todas as características inerentes a um processo catalítico heterogêneo.

Esta formulação leva a um sistema de equações diferenciais parciais de duas ou três coordenadas espaciais e variável no tempo, o qual é fortemente não linear devido ao alto grau de acoplamento entre os fenômenos de transporte, a cinética química e a grande dependência dos coeficientes cinéticos e de transporte com as variáveis de estado do sistema (pressão, temperatura e concentrações de espécies químicas) [33].

Durante décadas, vários tipos de modelos foram desenvolvidos para entender, simular, projetar e otimizar o desempenho de reatores utilizados na indústria. Além dos modelos determinísticos, baseados em conservação de propriedades e leis propostas a partir de observações experimentais, foram desenvolvidos também alguns modelos estocásticos e os mais recentes *learning models* [23].

Vários autores propuseram diferentes classificações para os tipos de modelos determinísticos mais utilizados [7, 34, 35]. Entre estes, é destacada aqui a classificação de FROMENT e BISCHOFF [7], esquematizada na Figura 2.9, que propuseram a separação primária dos modelos determinísticos em pseudo-homogêneos e heterogêneos.

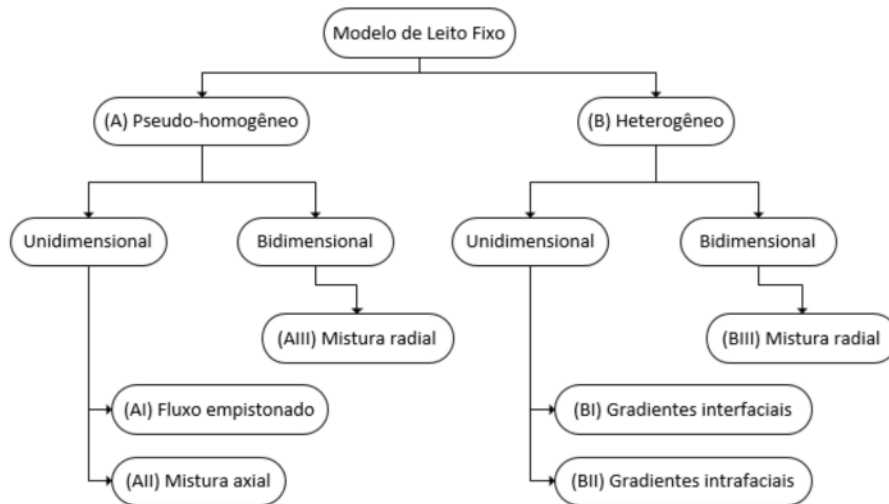


Figura 2.9: Classificação dos modelos determinísticos para leitos fixos sugerida por FROMENT e BISCHOFF [7].

Os modelos são classificados inicialmente pelo tipo de cinética química considerada. Como já comentado na Seção 2.3.3, os modelos heterogêneos levam em consideração todos os fenômenos de difusão das espécies desde o seio do fluido até o superfície do catalisador, enquanto que os modelos homogêneos supõe que a concentração de qualquer substância é igual nestas duas regiões.

Os modelos pseudo-homogêneos são divididos em unidimensionais e bidimensionais. Os modelos bidimensionais consideram variações nas propriedades tanto na direção do escoamento como na direção radial. Por sua vez, os modelos unidimensionais, que possuem variação de propriedades apenas na direção do escoamento,

podem considerar ou não os efeitos de mistura na direção axial. No caso de desconsideração destes efeitos, o modelo é dito do tipo *plug flow*, ou seja, se reduz ao caso de um leito fixo ideal. Caso estes efeitos sejam considerados, o modelo é dito de mistura axial.

A escolha do tipo de modelo a ser utilizado para representar o sistema deve ser feita com base nas características do processo de interesse, e cada um dos modelos descritos tem um desempenho melhor para um determinado tipo de sistema.

De um ponto de vista prático, deve-se optar pelo modelo mais simples, mas que consiga fornecer resultados quantitativos acurados para o caso em análise. Porém, cada simplificação deve ser estudada e justificada a fim de obter um modelo apropriado e que forneça bons resultados.

2.3.4.1 O Modelo de Dispersão Axial

Qualquer escoamento em meio poroso é intrinsecamente tridimensional, dada a complexidade dos caminhos percorridos pelo fluido, como exemplificado na Figura 2.10:

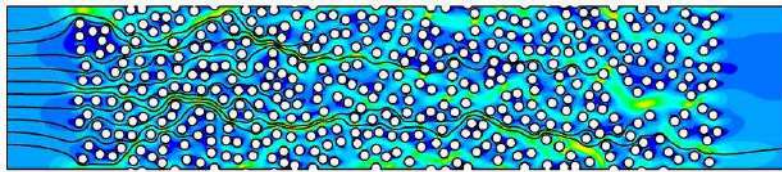


Figura 2.10: Configuração típica de escoamento em meio poroso [8]

Uma descrição detalhada deste tipo de escoamento deve prever todos os fenômenos interessantes a este processo: recirculação, *bypass*, *backmixing*, zonas mortas, caminhos preferenciais, entre outros. Contudo, há processos onde não é necessário conhecer os detalhes do escoamento, apenas seu comportamento global.

Com este objetivo, foi criado o modelo de dispersão axial, desenvolvido inicialmente por Taylor [36] e posteriormente estudado e melhorado por diversos autores. O modelo de dispersão axial tem como objetivo simplificar a descrição de escoamentos em meios porosos. O escoamento, originalmente tridimensional, é simplificado como a combinação de um escoamento ideal do tipo *plug-flow* e um termo de dispersão que engloba todos os fenômenos citados.

O novo parâmetro introduzido por este modelo, responsável pelos desvios em relação ao *plug-flow*, é chamado de *coeficiente de dispersão axial*, representado por D_a .

O termo de dispersão unidimensional é modelado de maneira similar ao transporte de massa representado pela lei de Fick:

$$\mathbf{j}_A = -\rho D_{AB} \frac{dY_A}{dx} \quad (2.4)$$

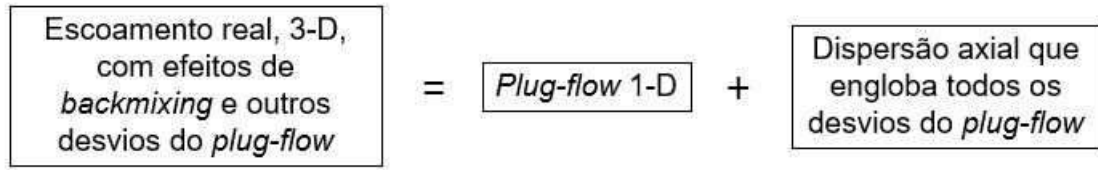


Figura 2.11: Esquema do modelo de dispersão axial - adaptado de DAS e ROETZEL [9].

Analogamente, o termo de dispersão é escrito da seguinte forma:

$$\mathbf{j}_{a,A} = -\rho D_a \frac{dY_A}{dx} \quad (2.5)$$

Apesar da semelhança entre as Equações 2.4 e 2.5, os parâmetros D_{AB} e D_a são bastante diferentes conceitualmente. O termo D_{AB} é uma propriedade das substâncias A e B , e representa a difusão que ocorre a nível molecular, microscópico, quando em mistura binária. Enquanto isso, o termo D_a representa os fenômenos macroscópicos, como *backmixing* e recirculação, e é propriedade tanto do fluido quanto do escoamento e do meio poroso.

A modelagem de dispersão axial se estende também para balanço de energia, e pode-se utilizar a seguinte expressão para o cálculo do transporte de energia por dispersão:

$$q_x = D_a \frac{\partial h}{\partial x} \quad (2.6)$$

O coeficiente D_a é usualmente relacionado ao *número de Peclet axial* Pe_a , definido como:

$$Pe_a = \frac{U d_p}{D_a} \quad (2.7)$$

Vários estudos foram realizados a fim de determinar o coeficiente D_a para escoamentos em leitos fixos, porém os resultados apresentados diferem ligeiramente entre si. Contudo, para gases, o número de Peclet axial geralmente assume valores próximos de $2,0 \pm 0,5$ [37], como pode ser verificado na Figura 2.12, que apresenta o valor do inverso do número de Peclet axial em função do número de Reynolds da partícula.

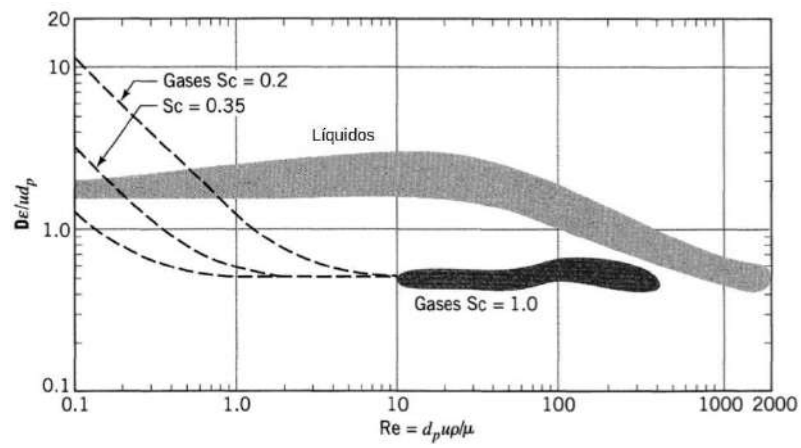


Figura 2.12: Valor do inverso de Pe_a em função do número de Reynolds da partícula (Re_p) - LEVENSPIEL [10]

Capítulo 3

Modelagem

Este capítulo apresenta a modelagem realizada para a simulação de um reator de hidrotratamento de nafta, incluindo suas simplificações, detalhamento da mistura reacional, equações cinéticas utilizadas, parâmetros operacionais e métodos de cálculo dos parâmetros físicos do sistema.

3.1 Reator

3.1.1 Geometria

Os reatores de hidrotratamento possuem formato cilíndrico são dispostos na direção vertical. No caso da nafta, o reator possui uma região de entrada, onde não há catalisador, seguido de um leito catalítico e de uma região de saída.

Neste trabalho, será modelada apenas a região do leito catalítico. As dimensões utilizadas são comprimento de 3,81 m e diâmetro de 2,286 m.

3.1.2 Leito Catalítico

O leito catalítico dos reatores de hidrotratamento de nafta possuem, em geral, catalisadores à base de cobalto e molibdênio (*CoMo*), ou níquel e molibdênio (*NiMo*), suportados em alumina. Devido à disponibilidade dos dados cinéticos na literatura, este trabalho utiliza catalisador de *CoMo* em seu modelo, para o HDT de nafta DD.

Utilizou-se uma massa total de catalisador igual a 11 500 kg, com uma densidade de 1200 kg/m³, o que resulta numa porosidade do leito catalítico de aproximadamente 0,387 e massa específica de 735,6 kg/m³. O formato dos catalisadores de hidrotratamento são, em geral, cilíndricos ou derivados. Supondo uma geometria cilíndrica, com razão altura/diâmetro igual a 2, calcula-se uma esfericidade de aproximadamente 0,832.

3.2 Dinâmica do Processo

Os reatores de hidrotratamento, em especial os reatores de HDS de nafta, operam em regime permanente, com alimentação contínua da carga a uma vazão constante. Seu leito catalítico possui uma longa vida útil e não apresenta variações em suas características para pequenos intervalos de tempo. Considerando um controle eficiente das variáveis de processo, é razoável supor que as propriedades físicas do sistema não se alteram rapidamente.

Uma vez dado o *start up* da planta, os reatores de HDS de nafta operam continuamente por muitos meses. Exceto por mudanças na composição da carga e na atividade do catalisador, pode-se considerar que não há variações do processo com o tempo.

Contudo, devido à grande intensidade da reação química que ocorre no reator, optou-se por realizar a modelagem dinâmica do processo, a fim de facilitar a convergência do algoritmo computacional, e utilizá-la para obter a solução em estado estacionário.

3.3 Coordenadas Espaciais

A carga, composta pela mistura de hidrogênio e nafta, com a presença das impurezas, é alimentada uniformemente na entrada do reator, de modo que é possível afirmar que, neste ponto, a mistura é homogênea.

Por operarem adiabaticamente, não há motivo, a princípio, para considerar gradientes radiais de temperatura, supondo também a homogeneidade do leito catalítico. Também podem ser desconsiderados gradientes radiais de velocidade de escoamento, já que os efeitos de parede são minimizados em escoamentos em leitos fixos.

Ainda, o comportamento intrinsecamente tridimensional do escoamento em meio poroso, que ocorre em menor escala, pode ser levado em consideração com a utilização de um modelo de dispersão axial.

Partindo destas considerações, pode-se simplificar o modelo em estudo para a análise das variações de propriedades apenas na direção do escoamento. Portanto, o modelo desenvolvido é unidimensional na coordenada axial.

3.4 Número de Fases

A reações de hidrotratamento são geralmente realizadas em reatores do tipo *trickle bed*, pois a carga encontra-se tanto na fase líquida quanto na fase gasosa, com escoamento das fases de forma co-corrente ou contracorrente.

Porém, nas condições de operação de um reator de hidrotratamento de nafta, a carga encontra-se completamente vaporizada, de modo que as únicas fases presentes no sistema são a fase sólida, composta pelo leito catalítico, e a fase gasosa, composta, inicialmente, pela mistura de nafta, hidrogênio e contaminantes, e posteriormente também pelo produto das reações.

Portanto, é suficiente desenvolver um modelo monofásico para as espécies químicas, baseando-se na equação de conservação de espécies, assim como para equação de energia, neste caso levando-se em conta as capacidades térmicas tanto do fluido quanto do leito catalítico.

3.5 Composição da Nafta

Para estimar as propriedades físicas da mistura reacional, é necessário conhecer a composição da nafta, ou seja, quais espécies químicas estão presentes e em qual proporção elas se encontram.

Determinar a fração molar da nafta é inviável devido à grande quantidade de componentes presentes. Comumente, utiliza-se a técnica de *lumping* como alternativa a este problema. O *lumping* de frações de petróleo é normalmente realizado através de cortes por ponto de ebulição, de forma que o *lump* C_n representa os hidrocarbonetos com pontos de ebulição entre os hidrocarbonetos lineares C_{n-1} e C_n .

De acordo com PEDERSEN *et al.* [15], a fração molar dos componentes C_n presentes no óleo bruto decai exponencialmente com o valor de n , ou seja, é possível descrever a fração molar de C_n a partir de uma equação do tipo:

$$x_n = K_1 e^{-K_2 n} \quad (3.1)$$

São necessárias duas informações para determinar os valores de K_1 e K_2 e assim determinar a distribuição das frações molares. A primeira relação utilizada é que a soma das frações molares deve ser igual à unidade, ou seja:

$$\sum x_n = 1 \quad (3.2)$$

Uma segunda relação faz-se necessária, e esta depende da origem da nafta e determinará a proporção entre componentes leves e pesados. Para este trabalho, será utilizada uma segunda restrição que supõe que a fração molar do componente C_9 seja igual a $\frac{1}{7}$, ou seja, a fração molar do componente intermediário é igual à média das frações molares de todos os componentes, quando considerada uma mistura apenas com os *lumps* de C_6 a C_{12} .

Tabela 3.1: Fração molar dos pseudocomponentes considerando distribuição do óleo bruto

Pseudocomponente	Fração Molar x_n
C_6	0,204
C_7	0,184
C_8	0,163
C_9	0,143
C_{10}	0,122
C_{11}	0,102
C_{12}	0,082

Utilizando estas duas relações, obtém-se as frações molares para cada pseudocomponente como apresentado na Tabela 3.1.

Após separação por destilação atmosférica, a nafta DD não sofre nenhum processo de refino anteriormente ao hidrotreatamento. Supondo que a separação por destilação foi perfeita, pode-se assumir que a distribuição dos hidrocarbonetos será similar àquela encontrada no óleo cru, que possui distribuição com decaimento exponencial em relação ao número de carbono.

3.6 Componentes Organosulfurados

Na nafta DD, especificamente, o principal contaminante é o enxofre, uma vez que os níveis de nitrogênio e metais é muito baixo. Assim, somente contaminantes organosulfurados serão considerados neste trabalho.

Neste trabalho, os componentes organosulfurados serão representados pelas moléculas tiofeno e benzotiofeno, as quais, juntamente com suas famílias, representam grande parte dos contaminantes de enxofre da nafta. Esta escolha é justificada pois, segundo GIRGIS e GATES [31], as moléculas de enxofre com um anel aromático (tiofeno e dimetiltiofeno, por exemplo) possuem aproximadamente a mesma taxa de reação sob as mesmas condições, e o mesmo ocorre com as moléculas com dois anéis aromáticos (benzotiofeno e metilbenzotiofeno, por exemplo).

3.7 Reações Químicas

De acordo com ANTOS e AITANI [5] e ANCHEYTA [23], o tamanho das partículas do catalisador de HDS é escolhido de forma minimizar os efeitos de difusão interna e externa. Por isso, a modelagem das reações de HDS realizada neste trabalho utiliza a hipótese de reação pseudohomogênea, ou seja, supõe que a transferência de massa entre o seio do fluido e a superfície do catalisador não é a etapa limitante da reação.

O modelo mais simples que representa as reações heterogêneas são os modelos de

pseudo-primeira-ordem. Contudo, eles ignoram efeitos importantes, como a inibição da reação por adsorção de moléculas na superfície do catalisador, que é relevante nas reações de HDS, uma vez que o produto em comum destas reações, o H_2S , funciona como inibidor das reações, além dos próprios componentes organosulfurados e do hidrogênio.

As equações cinéticas do tipo Langmuir-Hinshelwood, por outro lado, são desenvolvidas a partir da suposição de pseudo-equilíbrio de adsorção de cada componente presente na fase gás (que possa ser adsorvido nos mesmos sítios ativos nos quais a reação ocorre) na superfície da fase sólida [6]. Este desenvolvimento possibilita a modelagem de reações em sistemas onde o efeito de inibição é importante. Logo, uma equação cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood é mais apropriada para analisar um sistema com reações de HDS.

GIRGIS e GATES [31] apresenta as equações cinéticas para as moléculas de tiofeno e benzotiofeno, utilizando um catalisador de cobalto-molibdênio ($CoMo$) suportado em alumina, que são utilizadas neste trabalho.

No caso do tiofeno, duas reações ocorrem consecutivamente: o enxofre é removido da molécula de tiofeno através de uma reação de hidrogenólise, como apresentado na Figura 3.1, e cuja cinética é representada pela Equação 3.3; em seguida, o buteno produzido é saturado com hidrogênio, produzindo o butano, como apresentado na Figura 3.2, e cuja taxa de reação corresponde à Equação 3.4.



Figura 3.1: Modelo de reação de hidrogenação do tiofeno.



Figura 3.2: Modelo de reação de hidrogenação do buteno.

$$-r_T = \frac{k_{T,\sigma} K_{T,\sigma} K_{H_2,\sigma} P_T P_{H_2}}{(1 + (K_{H_2,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + K_{T,\sigma} P_T + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S}/P_{H_2})^3} \quad (3.3)$$

$$-r_E = \frac{k_{E,\tau} K_{E,\tau} K_{H_2,\tau} P_E P_{H_2}}{(1 + (K_{H_2,\tau} P_{H_2})^{1/2} + K_{E,\tau} P_E + K_{A,\tau} P_A)^2} \quad (3.4)$$

onde os subscritos T , E e A representam as moléculas de tiofeno, buteno e butano, respectivamente. Os valores dos parâmetros cinéticos das Equações 3.3 e 3.4, assim como sua entalpia de reação, estão apresentados na Tabela 3.2

Tabela 3.2: Valores dos Parâmetros Cinéticos das Reações de HDS do Tiofeno

Parâmetro	Valor	Unidade
$k_{T,\sigma}$	$5,22 \times 10^7 \exp(E_{a,1}/RT)$	mol/(g _{cat} ·s)
$k_{E,\tau}$	$2,21 \times 10^{11} \exp(E_{a,2}/RT)$	mol/(g _{cat} ·s)
$K_{T,\sigma}$	$5,6 \times 10^{-4} \exp(E_{a,3}/RT)$	atm ⁻¹
$K_{H_2,\sigma}$	0,536	atm ⁻¹
K_{H_2S}	91,2	-
$K_{E,\tau}, K_{A,\tau}$	$4,07 \times 10^{-4} \exp(E_{a,4}/RT)$	atm ⁻¹
$K_{H_2,\tau}$	$8,88 \times 10^{-13} \exp(E_{a,5}/RT)$	atm ⁻¹
$E_{a,1}$	-29,9	kcal/(mol·K)
$E_{a,2}$	-38,1	kcal/(mol·K)
$E_{a,3}$	10,7	kcal/(mol·K)
$E_{a,4}$	10,6	kcal/(mol·K)
$E_{a,5}$	26,4	kcal/(mol·K)
ΔH_T	3380	kJ/kg
ΔH_E	2240	kJ/kg

As Equações 3.3 e 3.4 foram obtidas sob as seguintes condições: reagentes em fase vapor, catalisador de *CoMo* suportado em alumina, pressão entre 2 e 30 atm, temperatura entre 260 e 350 °C e razão molar H_2 /tiofeno entre 4 e 9.

O benzotiofeno, por sua vez, apresenta duas reações paralelas: a hidrogenólise para produção de etilbenzeno e H_2S , e a hidrogenação reversível em 1,2-diidrobenzotiofeno. Contudo, nas condições de operação de um reator de hidrotratamento, a hidrogenação do benzotiofeno é mínima, e por isto será desconsiderada. A Figura 3.3 apresenta a reação de hidrogenólise, e sua taxa de reação está representada pela Equação 3.5.



Figura 3.3: Modelo de reação de hidrogenação do benzotiofeno.

$$-r_B = \frac{k_{B,\sigma} K_{B,\sigma} K_{H_2,\sigma} P_B P_{H_2}}{(1 + (K_{H_2,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + K_{B,\sigma} P_B + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S}/P_{H_2})^3} \quad (3.5)$$

onde o subscrito *B* refere-se à molécula de benzotiofeno. Os valores dos parâmetros cinéticos da Equação 3.5 e sua entalpia de reação estão apresentados na Tabela 3.3.

A Equação foi obtida sob as seguintes condições: reagentes em fase vapor, catalisador de *CoMo* suportado em alumina, pressão entre 2 e 30 atm, temperatura entre 240 e 300 °C e razão molar H_2 /benzotiofeno entre 4 e 9.

Tabela 3.3: Valores dos Parâmetros Cinéticos da Reação de HDS do Benzotiofeno

Parâmetro	Valor	Unidade
$k_{B,\sigma}$	$9,40 \times 10^2 \exp(E_{a,1}/RT)$	mol/(g _{cat} ·s)
$K_{B,\sigma}$	19,3	atm ⁻¹
$K_{H_2,\sigma}$	0,358	atm ⁻¹
$K_{H_2S,\sigma}$	211	-
$E_{a,1}$	-17,6	kcal/(mol·K)
ΔH_B	1900	kJ/kg

3.8 Queda de Pressão

A queda de pressão de um fluido em escoamento depende de parâmetros como viscosidade, vazão, geometria, regime de escoamento, entre outros. A solução da equação de transporte do momento linear, em conjunto com uma equação de estado apropriada ao sistema, possibilita o cálculo da queda de pressão de um fluido em escoamento.

Contudo, escoamentos em meios porosos são comuns e já foram amplamente estudados. Obtiveram-se equações algébricas que representam bem a queda de pressão neste tipo de sistema, de maneira que não é necessário resolver uma equação de transporte para determiná-la.

Entre elas, a mais amplamente aceita e utilizada é a equação de Ergun [38]:

$$\frac{\Delta p}{L} = -150 \frac{(1 - \epsilon)^2}{\Phi^2 \epsilon^3} \frac{\mu U}{d_p^2} - 1,75 \frac{1 - \epsilon}{\epsilon^3} \frac{\rho U^2}{\Phi d_p} \quad (3.6)$$

onde L é o comprimento da tubulação, ϵ é a porosidade, Φ é a esfericidade das partículas do meio poroso, d_p é o diâmetro das partículas, U é a velocidade na direção do escoamento, e as outras variáveis representam as propriedades já descritas anteriormente. O cálculo da viscosidade, neste trabalho, é realizado de acordo com os métodos apresentados na Seção 3.11.2.

Através da Equação 3.6, pode-se realizar uma estimativa da queda de pressão no reator utilizando condições de entrada representativas do processo. O valor predito é da ordem de 10^{-2} bar, de modo que a queda de pressão pode ser desprezada e o processo pode ser simulado com pressão constante e igual à pressão de entrada do reator.

3.9 Dispersão Axial

A fim de obter o valor do coeficiente de dispersão axial, D_a , é necessário conhecer d_p . De acordo com ANCHEYTA [23], o diâmetro mínimo das partículas de catalisadores utilizados em processos de HDT é de 0,8 mm, pois partículas menores tendem a se

desintegrar. Para este estudo, será considerado um valor de d_p igual a 1 mm.

O número de Peclet axial é definido como:

$$Pe_a = \frac{U d_p}{D_a} \quad (2.7)$$

onde D_a é o coeficiente de dispersão axial.

O número de Peclet axial é função de características do escoamento, do leito e do fluido. DELGADO [11] apresenta uma revisão das correlações desenvolvidas para determinação de Pe_a para escoamentos em leitos fixos.

De acordo com os resultados compilados por DELGADO [11], o valor de Pe_a se aproxima da seguinte equação:

$$\frac{1}{Pe_a} = \frac{1}{\tau} \frac{1}{Pe_m} + \frac{1}{2} \quad (3.7)$$

onde τ é a tortuosidade do leito fixo e Pe_m é o número de Peclet calculado com a utilização do coeficiente de difusão molecular, D_m :

$$Pe_m = \frac{U d_p}{D_m} \quad (3.8)$$

A Figura 3.4 apresenta o comportamento de diferentes resultados experimentais obtidos para gases para diferentes números de Schmidt, Sc , que é definido como:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (3.9)$$

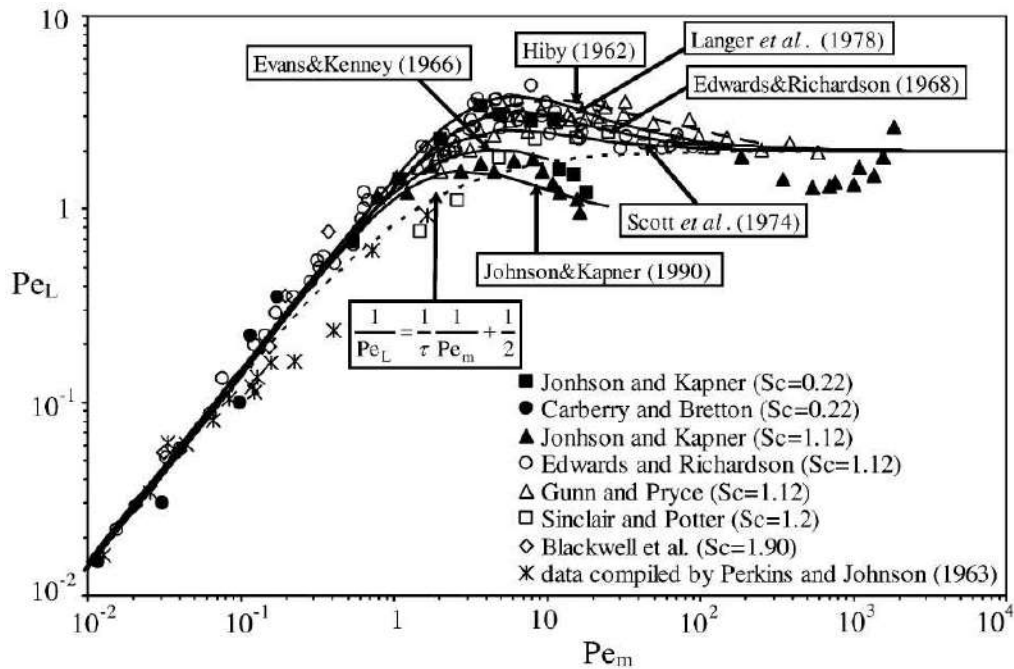


Figura 3.4: Dados de Pe_a para escoamento de gás - DELGADO [11].

Conforme a Figura 3.4, o valor de Pe_a se aproxima de 2 para todos os valores de Sc .

Utilizando os valores de U e D_m calculados a partir da metodologia apresentada na Seção 3.11, assim como condições operacionais típicas, calcula-se os seguintes valores de Pe_m e Sc :

$$Pe_m = 18,15, \quad Sc = 0,085 \quad (3.10)$$

A partir do valor calculado de Pe_m e da Figura 3.4, será utilizada neste trabalho a aproximação do valor de $Pe_a = 2$.

3.10 Equações de Conservação

Os balanços de energia e espécies químicas neste trabalhos são realizados a partir da simplificação das respectivas equações de conservação, utilizando as informações fornecidas neste capítulo. A dedução das equações de conservação pode ser encontradas em qualquer livro de fenômenos de transporte, como em HAUKE [39] ou BIRD *et al.* [40].

3.10.1 Equação da Continuidade

A equação da continuidade é consequência direta do princípio conservação de massa. Num sistema qualquer, com ou sem reação química, a massa total do sistema deve se conservar, embora o número de moléculas possa variar.

Definindo ρ como a massa específica da mistura e \mathbf{v} como o vetor velocidade, a equação da continuidade, na sua forma diferencial, é apresentada na Equação 3.11.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (3.11)$$

De acordo com a Seção 3.3, é possível simplificar o problema para o caso unidimensional. Assim, ao aplicar esta simplificação, a equação da continuidade é reduzida à Equação 3.12:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho U)}{\partial x} = 0 \quad (3.12)$$

3.10.2 Equação de Energia

A equação de conservação de energia pode ser escrita nas formas de energia total, energia mecânica, energia interna ou entalpia. A escolha pela utilização de uma destas equações deve ser feita com base na análise desejada.

Para o estudo de sistemas abertos, é indicada a utilização da equação de conservação de energia na forma de entalpia:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\hat{h}) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{v}\hat{h}) = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \frac{Dp}{Dt} + \phi_v + \dot{q}_v \quad (3.13)$$

onde \hat{h} é a entalpia específica, \mathbf{v} é o vetor velocidade, q é o fluxo difusivo de energia, ϕ_v é a dissipação de energia e \dot{q}_v é a geração volumétrica de energia.

A Equação 3.13 pode ser empregada para qualquer sistema. Contudo, para sistemas onde a entalpia varia continuamente com a temperatura e não há mudanças de fases, como o caso em estudo, pode-se utilizar a equação da conservação de energia em função da temperatura, como desenvolvido em MOUKALLED *et al.* [41]:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\hat{C}_p T) + \nabla \cdot (\rho\hat{C}_p \mathbf{v}T) = -\nabla \cdot \mathbf{q} - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \right)_p \frac{Dp}{Dt} + \rho T \frac{D\hat{C}_p}{Dt} + \phi_v + \dot{q}_v \quad (3.14)$$

Para o caso unidimensional, pode-se simplificar a Equação 3.14 para:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho\hat{C}_p T) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho\hat{C}_p UT) = & -\frac{\partial q_x}{\partial x} - \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t} + U \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \\ & \rho T \left(\frac{\partial \hat{C}_p}{\partial t} + U \frac{\partial \hat{C}_p}{\partial x} \right) + \phi_v + \dot{q}_v \end{aligned} \quad (3.15)$$

O termo \hat{C}_p , capacidade calorífica à pressão constante da mistura, pode ser relacionado com o termo $\hat{C}_{p,j}$ de cada componente puro através da seguinte definição, utilizando a hipótese de mistura ideal:

$$\hat{C}_p = \sum_{j=1}^N Y_j \hat{C}_{p,j} \quad (3.16)$$

Por sua vez, o cálculo de $\hat{C}_{p,j}$ é realizado através da seguinte expressão:

$$\hat{C}_{p,j} = \frac{1}{M_j} \left(\frac{\partial \hat{h}_j}{\partial T} \right)_p \quad (3.17)$$

Contudo, comumente utiliza-se um polinômio, de até terceira ordem e em função da temperatura, para calcular $\hat{C}_{p,j}$ de uma determinada substância pura:

$$\hat{C}_{p,j}(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (3.18)$$

Através do modelo de dispersão axial, pode-se representar o termo q_x utilizando-se seguinte expressão:

$$q_x = -\rho\hat{C}_pD_a\frac{dT}{dx} \quad (3.19)$$

O termo de geração/consumo de energia \dot{q}_v engloba dois fenômenos: a liberação de calor devido às reações químicas e a perda de energia para a fase sólida, composta pelo catalisador. O primeiro termo é calculado utilizando-se a variação de entalpia e a taxa das reações de hidrotratamento, enquanto que o segundo é representado por um termo fonte \dot{q}_h :

$$\dot{q}_v = \sum_{eq}(-r_A \cdot \Delta_r H)\rho_{cat} + \dot{q}_h \quad (3.20)$$

Uma vez que o objetivo deste trabalho é analisar apenas o estado estacionário do sistema, e considerando que haverá equilíbrio térmico entre o fluido e o catalisador em qualquer ponto do reator quando este estado for atingido, o termo \dot{q}_h é aqui desconsiderado. Apesar desta simplificação não alterar o resultado em estado estacionário, ela não permite levar a consideração o tempo de aquecimento do leito do reator, de forma que o tempo total calculado até a chegada ao estado estacionário será menor que o real.

O ganho de energia gerado pelo atrito do fluido exerce papel importante em escoamentos com altos números de Reynolds. Para o problema em estudo, $Re_p \sim 5$ e os efeitos de geração de energia por dissipação viscosa podem ser desprezados:

$$\phi_v = 0 \quad (3.21)$$

A queda de pressão ao longo do reator é prevista para ser pequena para as condições analisadas, como pode ser verificado no capítulo de resultados. Logo, pode-se desprezar o termo relativo à variação de pressão:

$$\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial t} + U\frac{\partial p}{\partial x}\right) = 0 \quad (3.22)$$

A Equação 3.15 pode, então, ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho\hat{C}_pT) + \frac{d}{dx}(\rho\hat{C}_pUT) &= \frac{d}{dx}\left(\rho\hat{C}_pD_a\frac{dT}{dx}\right) + \\ \rho T \left(\frac{\partial \hat{C}_p}{\partial t} + U\frac{\partial \hat{C}_p}{\partial x}\right) &+ \sum_{eq}(-r_A \cdot \Delta_r H)\rho_{cat} \end{aligned} \quad (3.23)$$

Contudo, devido à mínima variação de \hat{C}_p ao longo do reator, este será considerado constante, ou seja:

$$\frac{\partial \hat{C}_p}{\partial t} + U \frac{\partial \hat{C}_p}{\partial x} = 0 \quad (3.24)$$

Também, pode-se dividir toda a equação por \hat{C}_p , o que simplifica a equação da energia à sua forma final:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho T) + \frac{d}{dx}(\rho UT) = \frac{d}{dx} \left(\rho D_a \frac{dT}{dx} \right) + \frac{\rho_{cat}}{\hat{C}_p} \sum_{eq} (-r_A \cdot \Delta_r H) \quad (3.25)$$

3.10.3 Equação das Espécies Químicas

A equação da conservação de espécies químicas vêm da aplicação do balanço de massa para determinada espécie num sistema multicomponente. Similar à equação da continuidade, esta leva em consideração apenas um componente por vez, e leva em conta sua geração ou consumo, no caso da existência de reações químicas, assim como a difusão mássica que ocorre em sistemas multicomponentes. Sua forma diferencial, deduzida em HAUKE [39], é:

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_i) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + r_i \quad (3.26)$$

onde \mathbf{j}_i é o fluxo mássico difusivo e r_i representa a taxa de geração ou consumo devido à reação química.

No caso unidimensional, a Equação 3.26 reduz-se a:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho U Y_i) = -\frac{\partial j_x}{\partial x} + \omega_i \quad (3.27)$$

De acordo com a Seção 3.9, o modelo de dispersão axial assumirá o papel do termo difusivo na Equação 3.27:

$$j_{x,i} = -\rho D_a \frac{dY_i}{dx} \quad (3.28)$$

Jutando as Equações 3.27 e 3.28, obtém-se:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho U Y_i) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_a \frac{dY_i}{dx} \right) + \omega_i \quad (3.29)$$

Finalmente, substituindo o termo de geração pelas reações químicas, é obtida forma final da equação de transporte das espécies:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho U Y_i) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_a \frac{dY_i}{dx} \right) + \rho_{cat} \sum \xi_{i,j} M_i r_{i,j} \quad (3.30)$$

onde $\xi_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j , e $r_{i,j}$ é a sua taxa de reação.

3.10.4 Condições de Contorno

A fim de resolver o sistema de equações diferenciais obtido, é necessário especificar as condições de contorno do problema. No caso de equações unidimensionais de segunda ordem, é necessário especificar o valor das variáveis em duas posições, usualmente escolhidas como o início e o final do domínio de interesse.

Neste trabalho, serão utilizadas condições de contorno postuladas por DANCKWERTZ [42], apropriadas para escoamentos em meios porosos, como em reatores de leito fixo.

Na entrada do reator, de acordo com DANCKWERTZ [42], tem-se que:

$$\rho_0 U_0 \phi_0^* = \rho_0 U_0 \phi_0 - D_a \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.31)$$

onde ϕ_0^* representa o valor de ϕ imediatamente antes da entrada do reator, enquanto que ϕ_0 representa seu valor imediatamente após a entrada, e D_a é o coeficiente de dispersão relativo à variável ϕ . Reorganizando-se a Equação 3.31, tem-se que:

$$\phi_0 = \phi_0^* + \frac{D_a}{\rho_0 U_0} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.32)$$

Na saída do reator, é utilizada a condição de contorno de Neumann, onde o valor da derivada é determinado e constante:

$$\frac{d\phi}{dx} = \phi'_0 \quad (3.33)$$

Para todas as equações diferenciais resolvidas neste trabalho, será utilizada a mesma condição de derivada nula na saída do reator, que representa a ausência de resistência à saída da propriedade. Assim, para todas as equações, será considerado que:

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=L} = 0 \quad (3.34)$$

3.11 Cálculo das Propriedades

Esta seção apresenta as equações utilizadas para o cálculo das propriedades físicas da mistura reacional.

3.11.1 Densidade

O cálculo da densidade da fase gasosa foi inicialmente realizado através da equação de estado de Peng-Robinson [43].

Tabela 3.4: Parâmetros críticos - PEDERSEN *et al.* [15] e POLING *et al.* [16]

Componente	M (g/mol)	T_c (°C)	p_c (bar)	ω
Tiofeno	84	306,85	56,94	0,19
Benzotiofeno	134	478,85	38,81	0,2959
Etilbenzeno	106	343,85	36	0,304
Buteno	56	145,85	40,2	0,187
Butano	58	153,15	38	0,199
H_2	2	-239,96	13,13	-0,2160
H_2S	34	99,95	90	0,083
C_6	86	234,25	29,69	0,296
C_7	95	258,7	31,44	0,465
C_8	106	278,4	28,78	0,497
C_9	116	295,6	27,22	0,526
C_{10}	133	318,8	23,93	0,574
C_{11}	152	339,8	20,58	0,626
C_{12}	164	353,6	19,41	0,658

Os parâmetros críticos que foram utilizados para cada componente puro estão apresentados na Tabela 3.4.

Por falta de dados experimentais para obtenção dos parâmetros de interação binária, estes foram considerados nulos.

Nas condições usuais da entrada do reator, o fator com compressibilidade Z calculado através da equação de Peng-Robinson é igual a 0,94, apresentando desvio de apenas 6% em relação ao gás ideal. Com a liberação de energia devido às reações, a temperatura do fluido aumenta e aproxima-se ainda mais do comportamento de gás ideal.

Assim, optou-se por utilizar a equação de gás ideal, representada pela Equação 3.35, uma vez que os parâmetros de interação binária são desconhecidos e o fator de compressibilidade está próximo da unidade.

$$\rho = \frac{p\bar{M}}{RT} \quad (3.35)$$

3.11.2 Viscosidade

Neste trabalho, o cálculo da viscosidade da mistura nas condições do processo é realizado através dos métodos propostos por STIEL e THODOS [12] e LOHRENZ *et al.* [44], apropriados para hidrocarbonetos e moléculas apolares, amplamente utilizados devido à sua relativa simplicidade.

Em seu trabalho, STIEL e THODOS [12] propuseram um conjunto de equações para o cálculo da viscosidade de gases monoatômicos, diatômicos, hidrocarbonetos e algumas substâncias variadas, como CO_2 e CCl_4 . O método de Stiel-Thodos [12] é utilizado para calcular a viscosidade das substâncias puras, ou pseudocomponentes,

à pressão atmosférica através das Equações 3.36 e 3.37.

$$\mu_j \zeta_j = 34 \times 10^{-5} T_{r,j}^{0.94}, \quad T_{r,j} < 1.5 \quad (3.36)$$

$$\mu_j \zeta_j = 17.78 \times 10^{-5} (4.58 T_{r,j} - 1.67)^{5/8}, \quad T_{r,j} > 1.5 \quad (3.37)$$

$$\zeta_j = \frac{T_{c,j}^{1/6}}{M_j^{1/2} p_{c,j}^{2/3}} \quad (3.38)$$

onde j representa a substância pura, T_c é utilizada em K , M em g/mol , p_c em atm e μ em cP .

As relações acima se aplicam a maioria dos gases para os quais as correlações foram desenvolvidas. As exceções à regra são os gases hidrogênio e hélio, como pode ser visto na Figura 3.5, pois estes apresentam comportamento anormal devido a influências de nível quântico [12]. Para o hidrogênio, utiliza-se a Equação 3.39.

$$\mu_j = 90.71 \times 10^{-5} (0.1375 T - 1.67)^{5/8}, \quad T > 50K \quad (3.39)$$

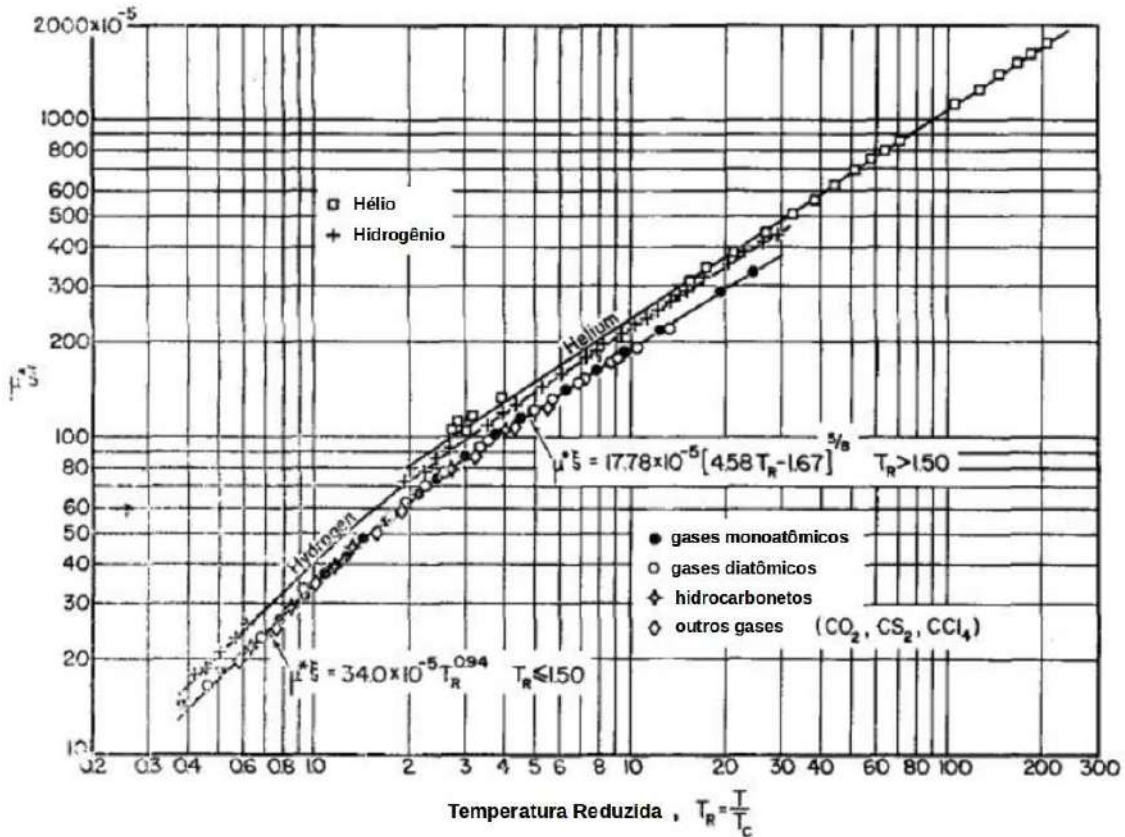


Figura 3.5: Relação de $\mu \zeta$ e T_r para gases apolares à pressões moderadas - STIEL e THODOS [12].

Para determinar a viscosidade da mistura à pressão atmosférica e temperatura de interesse, é utilizada a Equação 3.40, sugerida por HERNING e ZIPPERER [45] e aplicável a misturas de gases à baixas pressões.

$$\mu^* = \frac{\sum_{j=1}^N x_j \mu_j \sqrt{M_j}}{\sum_{j=1}^N x_j \sqrt{M_j}} \quad (3.40)$$

Uma vez obtida a viscosidade da mistura à temperatura do processo, o método de Lohrenz, Bray e Clark (LBC) [44] pode ser utilizado para corrigir o valor obtido para a pressão desejada. Este método foi desenvolvido com foco para determinação de viscosidade de fluidos de reservatório, porém, segundo POLING *et al.* [16], ele é aplicável a qualquer mistura de gases apolares que apresentem valores de $0.1 < \rho_r < 3.0$ e produz resultados com erros menores que 9%.

A Equação 3.41 representa a correlação utilizada modelo LBC para o cálculo da viscosidade.

$$[(\mu - \mu^*)\zeta + 10^{-4}]^{1/4} = 0.1023 + 0.023364\rho_r + 0.058533\rho_r^2 - 0.40758\rho_r^3 + 0.0093324\rho_r^4 \quad (3.41)$$

$$\zeta = \frac{(\sum_{j=1}^N x_j T_{c,j})^{1/6}}{(\sum_{j=1}^N x_j M_j)^{1/2} (\sum_{j=1}^N x_j p_{c,j})^{2/3}} \quad (3.42)$$

O cálculo da densidade reduzida utilizada na Equação 3.41 é realizado através da Equação 3.43, onde os valores de ρ e $\rho_{c,j}$ são calculados através da equação de gás ideal.

$$\rho_r = \frac{\rho}{\sum_{j=1}^N x_j \rho_{c,j}} \quad (3.43)$$

3.11.3 Velocidade de Entrada

A velocidade de entrada da carga no reator é fornecida indiretamente pelas condições de LSHV e razão nafta/ H_2 . Em refino de petróleo, o LHSV é definido como a razão entre a vazão volumétrica da carga a ser tratada, em condições padrão, e o volume de catalisador. Ou seja:

$$\dot{Q}_{nafta,pad} = LHSV \cdot V_{cat} \quad (3.44)$$

Pela razão da carga H_2 /nafta, R_{carga} , calcula-se a vazão de hidrogênio utilizada, também em condições padrão.

$$\dot{Q}_{H_2,pad} = \dot{Q}_{nafta,pad} \cdot R_{carga} \quad (3.45)$$

Apesar da utilização da equação de gás ideal para o cálculo da densidade da mistura na fase vapor, é necessário utilizar Peng-Robinson para o cálculo do volume molar da nafta em condições padrão, uma vez que esta estará na fase líquida. Assim, utilizando a equação de Peng-Robinson para condição padrão e gás ideal para condição de operação, calcula-se as razões dos volumes molares de nafta e H_2 nas condições de operação e padrão, $R_{V_m,nafta}$ e R_{V_m,H_2} .

A partir destes valores, calcula-se as vazões de nafta e H_2 em condições de operação:

$$\dot{Q}_{nafta,op} = \dot{Q}_{nafta,pad} \cdot R_{V_m,nafta}, \quad \dot{Q}_{H_2,op} = \dot{Q}_{H_2,pad} \cdot R_{V_m,H_2} \quad (3.46)$$

Supondo mistura ideal nas condições de operação, calcula-se a vazão volumétrica total nas condições de operação.

$$\dot{Q}_{tot,op} = \dot{Q}_{nafta,op} + \dot{Q}_{H_2,op} \quad (3.47)$$

Por fim, para calcular a velocidade de escoamento, divide-se a vazão volumétrica pela seção transversal do reator, pela porosidade do leito catalítico e faz-se a conversão de horas para segundos, dividindo-se por 3600.

$$U_0 = \frac{\dot{Q}_{tot,op}}{3600 A_T \epsilon} \quad (3.48)$$

3.11.4 Difusividade Molecular

A difusividade molecular, neste trabalho, é calculada através da correlação proposta por FULLER *et al.* [46]:

$$D_{AB} = \frac{0,00143T^{1,75}}{pM_{AB}^{1/2}[(\Sigma_v)_A^{1/3} + (\Sigma_v)_B^{1/3}]^2} \quad (3.49)$$

onde $(\Sigma_v)_A$ é a soma dos volumes atômicos de difusão da molécula A , conforme valores apontados por PRAUSNITZ *et al.* [47], e M_{AB} é definido através da seguinte equação:

$$M_{AB} = 2 \left[\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{-1} \quad (3.50)$$

onde M_A é a massa molecular do composto A.

A correlação proposta por Fuller et al. é apropriada para gases a pressões moderadas, e deve ser corrigida para pressões maiores do sistema. Para tal, RIAZI e WHITSON [48] propuseram a seguinte correlação:

$$\frac{D_{AB} p}{(D_{AB} p)_0} = 1,07 \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^{b+c p_r} \quad (3.51)$$

onde o subscrito 0 representa os valores à baixa pressão, p_r é a pressão reduzida definida como:

$$p_r = \frac{p}{x_A p_{c,A} + x_B p_{c,B}} \quad (3.52)$$

e os valores de b e c são definidos como:

$$b = -0,27 - 0,38 \omega, \quad c = -0,05 + 0,1 \omega \quad (3.53)$$

onde ω é calculado a partir do fator acêntrico e da fração molar de cada componente:

$$\omega = x_A \omega_A + x_B \omega_B \quad (3.54)$$

Capítulo 4

Procedimento Numérico

4.1 Método dos Volumes Finitos

A modelagem realizada no capítulo anterior gerou equações diferenciais que podem ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{d}{dt}(\rho\phi) + \frac{d}{dx}(\rho U\phi) = \frac{d}{dx}\left(\Gamma(\phi)\frac{d\phi}{dx}\right) + S(\phi) \quad (4.1)$$

onde ϕ representa a propriedade de interesse, no caso, a temperatura ou a fração mássica de uma espécie, $\Gamma(\phi)$ é o coeficiente de difusão relacionado à propriedade, e $S(\phi)$ é o termo fonte de equação que representa a geração ou consumo da propriedade, no caso, relacionado à reação química de hidrotreatamento.

A Equação 4.1 deve ser resolvida simultaneamente para todas as espécies químicas presentes no meio, além da equação de energia, representada pela temperatura. Este sistema, que é não linear e possui coeficientes variáveis, não pode ser resolvido analiticamente. Portanto, faz-se necessária a utilização de um método numérico para sua resolução.

Algumas metodologias se propõem a solucionar equações similares à Equação 4.1, entre elas, os métodos de Diferenças Finitas, Elementos Finitos e Volumes Finitos. Neste trabalho, será utilizada a metodologia de Volumes Finitos, amplamente empregada em simulações de Fluidodinâmica Computacional.

O Método dos Volumes Finitos (FVM) consiste em dividir o domínio espacial do problema em volumes menores, chamados aqui de *volumes de controle*. A equação diferencial de trabalho é integrada em cada volume de controle e aproximações numéricas são utilizadas para resolvê-la, uma vez que não há solução analítica. De maneira geral, quanto mais refinada a solução, ou seja, quanto maior o número de volumes de controle utilizados, mais próxima da solução real estará a solução obtida através do método numérico.

4.2 Malha Computacional

O primeiro passo na resolução numérica de uma equação diferencial é, em geral, determinar em quais pontos será calculada a variável de interesse, e com qual frequência dentro do domínio isto será feito. Este processo é chamado de *discretização* do domínio espacial. A *malha computacional* é a entidade que guarda as informações do processo de discretização, contendo a posição espacial de cada ponto de interesse.

De acordo com o que foi apresentado na Seção 3.3, o problema em análise se reduz ao caso unidimensional. Para este caso simples, o processo de discretização consiste em duas escolhas: determinar o número de volumes de controle em que o domínio espacial unidimensional será dividido, e o tamanho de cada um desses volumes. Uma vez que a área da secção transversal é determinada pela geometria do reator, a única variável manipulada no processo de discretização desta geometria é o comprimento de cada volume de controle.

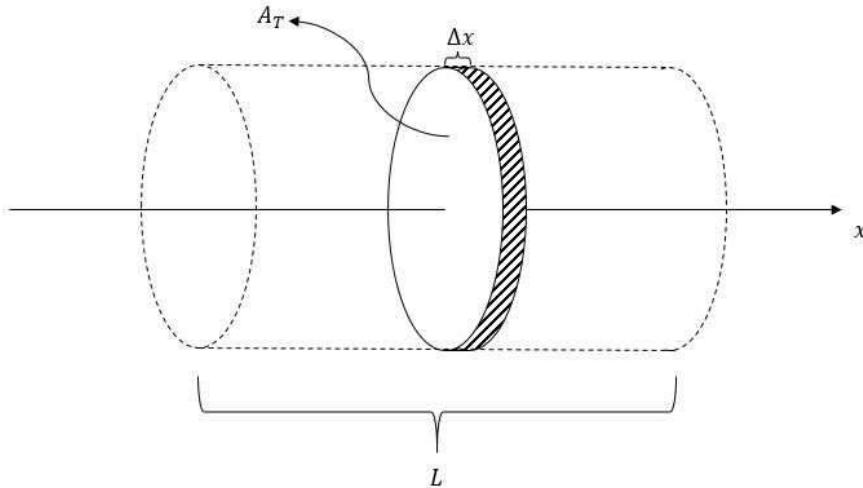


Figura 4.1: Discretização do domínio espacial.

Por simplicidade, será utilizada neste trabalho uma malha uniforme, ou seja, todos os volumes de controle terão o mesmo tamanho. Portanto, dado um número N de volumes de controle, a largura de cada um destes volumes será dada por:

$$\Delta x = \frac{L}{N} \quad (4.2)$$

onde L representa o comprimento do reator e Δx , o comprimento de cada volume de controle.

4.3 Integração no Volume de Controle

O próximo passo da resolução do problema é integrar a Equação 4.1 num volume de controle genérico interno, ou seja, que não esteja próximo dos contornos. A fim de realizar este passo, assim como os seguintes passos do método de Volumes Finitos, será utilizada a seguinte nomenclatura:

- P : centro do volume de controle onde serão calculadas as propriedades;
- W : vizinho à esquerda do volume de controle P ;
- WW : segundo vizinho à esquerda do volume de controle P ;
- E : vizinho à direita do volume de controle P ;
- w : interface entre os volumes W e P ;
- e : interface entre os volumes P e E .

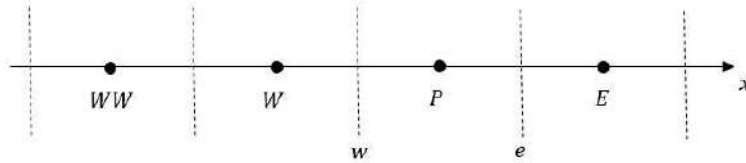


Figura 4.2: Representação de um volume de controle interno.

Desta forma, aplicando-se a integral à equação 4.1 no volume de controle P , obtém-se:

$$\begin{aligned} \int_A \int_w^e \left[\frac{d}{dt}(\rho\phi) \right] dx dA + \int_A \int_w^e \left[\frac{d}{dx}(\rho U \phi) \right] dx dA = \\ \int_A \int_w^e \left[\frac{d}{dx} \left(\Gamma(\phi) \frac{d\phi}{dx} \right) \right] dx dA + \int_A \int_w^e S(\phi) dx dA \end{aligned} \quad (4.3)$$

onde A é a área do volume de controle. Como esta área é constante e igual à área da seção transversal do reator, e, por hipótese, as propriedades não variam radialmente, a equação acima pode ser simplificada para:

$$\int_w^e \left[\frac{d}{dt}(\rho\phi) \right] dx + \int_w^e \left[\frac{d}{dx}(\rho U \phi) \right] dx = \int_w^e \left[\frac{d}{dx} \left(\Gamma(\phi) \frac{d\phi}{dx} \right) \right] dx + \int_w^e S(\phi) dx \quad (4.4)$$

Prosseguindo com a integração da Equação 4.4, obtém-se:

$$\int_w^e \left[\frac{d}{dt}(\rho\phi) \right] dx + (\rho U\phi)_e - (\rho U\phi)_w = \left(\Gamma(\phi) \frac{d\phi}{dx} \right)_e - \left(\Gamma(\phi) \frac{d\phi}{dx} \right)_w + \int_w^e S(\phi) dx \quad (4.5)$$

A Equação 4.4 não possui nenhuma aproximação e representa a solução exata da aplicação da Equação 4.1 a um volume de controle genérico.

Contudo, as próximas etapas desta metodologia necessitam de aproximações para o cálculo das propriedades representadas por ϕ na Equação 4.5. Cada termo desta equação é aproximado de uma maneira diferente. Estes procedimentos são demonstrados a seguir.

4.3.1 Discretização do Termo Difusivo

Os termos difusivos da Equação 4.5 são:

$$\left(\Gamma(\phi) \frac{d\phi}{dx} \right)_e = \Gamma_e \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_e \quad (4.6)$$

$$\left(\Gamma(\phi) \frac{d\phi}{dx} \right)_w = \Gamma_w \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_w \quad (4.7)$$

Para simplificar a notação, foi omitida a dependência com ϕ dos coeficientes de difusão Γ nas Equações 4.6 e 4.7.

Diversas abordagens podem ser utilizadas a fim de calcular derivada $\frac{d\phi}{dx}$. Uma das mais simples é a suposição de um perfil linear de ϕ entre volumes vizinhos, o que resulta no esquema conhecido como *Central Difference Scheme* (CDS).

O esquema CDS pode ser obtido utilizando a expansão em série de Taylor. Para pontos igualmente espaçados, pode-se obter a seguinte expressão para a derivada do ponto central:

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x} \right)_i = \frac{\phi_{i+1} - \phi_{i-1}}{\Delta x} + O(\Delta x^2) \quad (4.8)$$

onde $O(\Delta x^2)$ representa um termo da ordem Δx^2 , que é o chamado *erro de truncamento* da série de Taylor. Devido a este termo, pode-se afirmar que esquema CDS possui 2^a ordem de aproximação.

A aplicação deste esquema nas derivadas das Equações 4.6 e 4.7 resulta em:

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)_e = \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} + O(\Delta x^2) \quad (4.9)$$

$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)_w = \frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x} + O(\Delta x^2) \quad (4.10)$$

Uma vez que o cálculo de ϕ é realizado apenas nos centros dos volumes de controle, é necessário utilizar uma aproximação para o cálculo de $\Gamma(\phi)$ nas faces destes volumes.

A abordagem mais simples para este problema é a utilização da média aritmética para o cálculo de Γ_e e Γ_w . Contudo, pode-se demonstrar que este esquema leva a resultados fisicamente inconsistentes [49].

A maneira usual de aproximar os coeficientes de difusão nas interfaces é realizar seu cálculo através da média harmônica entre os volumes de controle que possuem esta face em comum. Aplicando-se a média harmônica numa malha uniforme, obtém-se que:

$$\Gamma_e = 2 \left(\frac{1}{\Gamma_P} + \frac{1}{\Gamma_E} \right)^{-1} \quad (4.11)$$

$$\Gamma_w = 2 \left(\frac{1}{\Gamma_W} + \frac{1}{\Gamma_P} \right)^{-1} \quad (4.12)$$

4.3.2 Discretização do Termo Fonte

O termo fonte da Equação 4.5 é escrito da seguinte forma:

$$\int_w^e S(\phi) dx = \bar{S} \Delta x \quad (4.13)$$

onde \bar{S} é a média de S no volume de controle [49].

Nesta etapa, é importante notar que a resolução do problema se dará pela solução de um sistema linear para cada uma das equações diferenciais do problema, que pode ser escrito da seguinte maneira:

$$Ax = b \quad (4.14)$$

A discretização dos termos advectivos e difusivos será incorporada ao sistema linear nas componentes da matriz A , enquanto que o termo fonte será incorporado nas componentes do vetor b , além de na própria matriz A .

O problema é então resolvido a partir de uma estimativa inicial para os perfis de cada uma das variáveis de interesse, utilizada para calcular os coeficientes de A e b . Após a resolução do problema com os coeficientes calculados a partir da estimativa inicial, A e b devem ser recalculados a partir dos novos perfis de temperatura e composição, e o sistema é resolvido novamente. Esse esquema é repetido até que o sistema convirja para a solução final.

Tendo este algoritmo em mente, o termo \bar{S} é aproximado por uma série de Taylor para ϕ , baseado em ϕ^* , que representa o valor de ϕ na iteração anterior. Assim:

$$\bar{S} = S(\phi_P^*) + \left(\frac{\partial S}{\partial \phi} \right)_{\phi_P^*} (\phi_P - \phi_P^*) \quad (4.15)$$

Por questões de estabilidade do sistema linear formado, representado pela Equação 4.14, utiliza-se o seguinte critério para o cálculo de \bar{S} :

- Se $\left(\frac{\partial S}{\partial \phi} \right)_{\phi_P^*} < 0$:

$$\bar{S} = \left[S(\phi_P^*) - \left(\frac{\partial S}{\partial \phi} \right)_{\phi_P^*} \phi_P^* \right] + \left(\frac{\partial S}{\partial \phi} \right)_{\phi_P^*} \phi_P \quad (4.16)$$

- Se $\left(\frac{\partial S}{\partial \phi} \right)_{\phi_P^*} > 0$:

$$\bar{S} = S(\phi_P^*) \quad (4.17)$$

Uma maneira mais compacta de escrever as equações acima pode ser utilizada:

$$\bar{S} = S_C + S_P \phi_P \quad (4.18)$$

onde S_P e S_C são definidos a partir das Equações 4.16 ou 4.17, a depender do caso. Esta estratégia é conhecida como método de Picard. Apesar de não ser a única opção para discretização do termo fonte, esta é a mais popular [39].

Em alguns casos, o termo fonte não exerce papel tão importante no transporte de ϕ , de modo que é possível utilizar uma formulação totalmente explícita, ou seja, $S_C = S(\phi^*)$ e $S_P = 0$.

4.3.3 Discretização do Termo Advectivo

Os termos advectivos da Equação 4.5 são:

$$(\rho U \phi)_e = (\rho U)_e \phi_e \quad (4.19)$$

$$(\rho U \phi)_w = (\rho U)_w \phi_w \quad (4.20)$$

Vários esquemas foram desenvolvidos para o cálculo de ϕ nas interfaces. Entre os mais simples, destacam-se os esquemas linear e *upwind* [49, 50].

O esquema linear foi o primeiro a ser desenvolvido, devido à sua simplicidade. Neste esquema, o valor de ϕ na interface é calculado como a média aritmética entre o seu valor nos volumes de controle vizinhos. Contudo, como demonstrado em PATANKAR [49], esta abordagem pode gerar as oscilações na solução do problema, o que gera resultados inconsistentes.

O esquema *upwind*, desenvolvido logo após o linear, é mais robusto e tão simples quanto o primeiro. Este método consiste em determinar que o valor de ϕ na interface é igual ao valor ϕ no volume de controle imediatamente anterior. Neste caso, o volume anterior é determinado pela direção do escoamento: nos casos em que $U > 0$ e $U < 0$, os volumes de controles anteriores são, respectivamente, W e E . O esquema *upwind* não apresenta oscilações como o esquema linear, porém apresenta alta difusão numérica, que se destaca principalmente em casos onde a advecção é dominante sobre a difusão. Além disso, o *upwind* possui aproximação de 1^a ordem.

Um esquema de maior ordem e mais estável que os anteriores é o QUICK, sigla para *Quadratic Upstream Interpolation for Convective Kinematics*. Este esquema é baseado na aproximação por série de Taylor utilizando três pontos, como visto a seguir para o caso em que $U > 0$:

$$\phi_{i-\frac{1}{2}} = -\frac{1}{8}\phi_{i-2} + \frac{6}{8}\phi_{i-1} + \frac{3}{8}\phi_i + O(\Delta x^3) \quad (4.21)$$

Como apresentado na Equação 4.21, o esquema QUICK é uma aproximação de 3^a ordem. A aplicação deste esquema às interfaces w e e , para o caso em que $U > 0$, leva a:

$$\phi_w = -\frac{1}{8}\phi_{WW} + \frac{6}{8}\phi_W + \frac{3}{8}\phi_P \quad (4.22)$$

$$\phi_e = -\frac{1}{8}\phi_W + \frac{6}{8}\phi_P + \frac{3}{8}\phi_E \quad (4.23)$$

O esquema QUICK apresenta melhor acurácia e menor difusão numérica em comparação com o esquema *upwind*, e é mais estável que o esquema linear. Contudo, ele ainda pode apresentar oscilações em escoamentos muito complexos ou com grandes variações de propriedades.

Apesar da simplicidade do escoamento em análise neste trabalho, é esperada grande variação nas concentrações das espécies químicas, caso em que o método QUICK apresenta oscilações. Por este motivo, será utilizado um método de alta resolução e limitado, conhecido como SMART, sigla para *Sharp and Monotonic Algorithm for Realistic Transport*, que é baseado no método QUICK. Para acelerar a convergência, a versão modificada do método SMART será utilizada, que apresenta comportamento ligeiramente mais suave que o método em sua forma original.

No método SMART modificado, o cálculo da propriedade na interface é realizado da seguinte forma:

$$\tilde{\phi}_{i-\frac{1}{2}} = \begin{cases} 3\tilde{\phi}_{i-1}, & \text{se } 0 \leq \tilde{\phi}_{i-1} < \frac{1}{6} \\ \frac{3}{4}\tilde{\phi}_{i-1} + \frac{3}{8}, & \text{se } \frac{1}{6} \leq \tilde{\phi}_{i-1} < \frac{7}{10} \\ \frac{1}{3}\tilde{\phi}_{i-1} + \frac{2}{3}, & \text{se } \frac{7}{10} \leq \tilde{\phi}_{i-1} \leq 1 \\ \tilde{\phi}_{i-1}, & \text{se } \tilde{\phi}_{i-1} < 1 \text{ ou } \tilde{\phi}_{i-1} > 1 \end{cases} \quad (4.24)$$

onde:

$$\tilde{\phi}_{i-1} = \frac{\phi - \phi_{i-2}}{\phi_i - \phi_{i-2}} \quad (4.25)$$

De modo geral, tem-se que:

$$\tilde{\phi}_{i-\frac{1}{2}} = \alpha \tilde{\phi}_{i-1} + \beta \quad (4.26)$$

Utilizando as Equações 4.25 e 4.26, obtém-se que:

$$\phi_{i-\frac{1}{2}} = (1 - \alpha - \beta) \phi_{i-2} + \alpha \phi_{i-1} + \beta \phi_i \quad (4.27)$$

onde α e β são definidos a partir das equações 4.24.

4.4 Discretização do termo transiente

Para a discretização do termo transiente, pode-se assumir que o valor de $\rho\phi$ no centro representa a média deste valor no volume de controle, de maneira que:

$$\int_w^e \left[\frac{d}{dt}(\rho\phi) \right] dx = \frac{d}{dt}(\rho\phi) \Delta x \quad (4.28)$$

Métodos implícitos e explícitos podem ser utilizados para realizar a discretização do termo transiente. De maneira geral, os métodos implícitos apresentam melhor convergência e menor dependência com o número de Courant, definido na Equação 4.29 para o caso unidimensional, de modo que o passo de tempo utilizado durante a solução pode ser maior e o resultado estacionário pode ser alcançado com um menor tempo computacional.

$$C = U \frac{\Delta t}{\Delta x} \quad (4.29)$$

O método implícito mais simples é o chamado Euler Implícito, ou *backward* Euler. A partir deste método, tem-se que:

$$\frac{d}{dt}(\rho\phi) \Delta x = \frac{\phi_P^n - \phi_P^{n-1}}{\Delta t} \rho^n \Delta x \quad (4.30)$$

onde n representa a n -ésima iteração no tempo. Na simplificação acima, supôs-se

que há pouca variação temporal do valor de ρ , de modo que ele é assumido como igual nas iterações n e $n - 1$ e posto em evidência utilizando seu valor na iteração n .

4.5 Equação Discretizada para um Volume de Controle Genérico

Utilizando as aproximações apresentadas para cada um dos termos da Equação 4.5, obtém-se:

$$\begin{aligned} (\phi_P - \phi_P^{n-1}) \frac{\rho \Delta x}{\Delta t} + (\rho U)_e [(1 - \alpha_e - \beta_e) \phi_W + \alpha_e \phi_P + \beta_e \phi_E] - \\ (\rho U)_w [(1 - \alpha_w - \beta_w) \phi_{WW} + \alpha_w \phi_W + \beta_w \phi_P] = \\ \Gamma_e \left(\frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} \right) - \Gamma_w \left(\frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x} \right) + S_C \Delta x + S_P \Delta x \phi_P \end{aligned} \quad (4.31)$$

onde α_w , β_w , α_e e β_e são definidos com o critério apresentado na Equação 4.24, e ϕ_P^{n-1} representa o valor de ϕ no volume de controle, na iteração temporal anterior.

Para simplificar a escrita, serão utilizadas as seguintes relações:

$$F_e = (\rho U)_e, \quad F_w = (\rho U)_w, \quad D_e = \frac{\Gamma_e}{\Delta x}, \quad D_w = \frac{\Gamma_w}{\Delta x} \quad (4.32)$$

Utilizando as definições das Equações 4.32 na Equação 4.31, obtém-se:

$$a_{WW} \phi_{WW} + a_W \phi_W + a_P \phi_P + a_E \phi_E = b \quad (4.33)$$

onde:

$$a_{WW} = -(1 - \alpha_w - \beta_w) F_w \quad (4.34)$$

$$a_W = (1 - \alpha_e - \beta_e) F_e - \alpha_w F_w - D_w \quad (4.35)$$

$$a_P = \alpha_e F_e - \beta_w F_w + D_e + D_w - S_P \Delta x + \frac{\rho \Delta x}{\Delta t} \quad (4.36)$$

$$a_E = \beta_e F_e - D_e \quad (4.37)$$

$$b = S_C \Delta x + \phi_P^{n-1} \frac{\rho \Delta x}{\Delta t} \quad (4.38)$$

4.6 Discretização dos Volumes de Controle dos Contornos

A discretização dos termos da Equação 4.5 nos contornos é ligeiramente diferente daquela realizada para um volume de controle genérico. Isso se deve ao fato de não haver volumes vizinhos a estes pontos nos dois lados, como acontece para um volume de controle interno.

Dada a forma discretizada do termo fonte, pode-se perceber que este não sofre alteração nos volumes dos contornos. Contudo, deve-se avaliar a discretização dos termos advectivo e difusivo nestes casos. Na ausência de vizinhos à esquerda ou à direita, deve-se elaborar uma alternativa aos esquemas de discretização que possuam, no mínimo, 2ª ordem de aproximação, a fim de manter a mesma ordem dos esquemas apresentados anteriormente.

4.6.1 Primeiro Volume de Controle

O primeiro volume de controle não possui vizinho à esquerda, ou seja, não há volume de controle W neste caso. Contudo, a condição de contorno na entrada do reator para todas equações diferenciais em análise especifica o valor de ϕ . Portanto, esta informação deve ser utilizada na aproximação dos termos difusivo e advectivo.

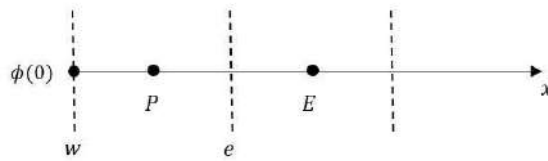


Figura 4.3: Representação do primeiro volume de controle.

A discretização do termo advectivo utiliza o valor de ϕ nas interfaces w e e do volume de controle P . Uma vez que a condição de contorno utilizada na entrada do reator é a condição de DANCKWERTZ [42], para todas as equações diferenciais do problema, a partir da Equação 3.32, temos que:

$$\phi_w^{[1]} = \phi_0 \quad (4.39)$$

onde o índice $[1]$ corresponde ao primeiro volume de controle. De acordo com Danckwertz, o valor de ϕ_0 é calculado a partir de:

$$\phi_0 = \phi_0^* + \frac{D_{a,0}}{\rho_0 U_0} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.40)$$

onde ϕ_0^* é o valor de ϕ imediatamente antes da entrada do reator, enquanto que ϕ_0 é o seu valor imediatamente após a entrada. Utilizando-se o conjunto de Equações 4.32, pode-se reescrever a Equação 4.40 como:

$$\phi_0 = \phi_0^* + \frac{D_0 \Delta x}{F_0} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (4.41)$$

Utilizando série de Taylor, pode-se deduzir a seguinte expressão para a derivada na entrada:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{-\frac{8}{3}\phi_0 + 3\phi_P^{[1]} - \frac{1}{3}\phi_E^{[1]}}{\Delta x} + O(\Delta x^2) \quad (4.42)$$

A partir das Equações 4.40 e 4.42, pode-se obter a seguinte expressão:

$$\phi_0 = \frac{F_0 \phi_0^* + (3\phi_P^{[1]} - \frac{1}{3}\phi_E^{[1]})D_0}{F_0 + \frac{8}{3}D_0} \quad (4.43)$$

Por sua vez, a equação 4.43 pode ser reescrita como:

$$\phi_0 = \gamma_0 + \gamma_P \phi_P^{[1]} + \gamma_E \phi_E^{[1]} \quad (4.44)$$

onde:

$$\gamma_0 = \frac{F_0 \phi_0^*}{F_0 + \frac{8}{3}D_0}, \quad \gamma_P = \frac{3D_0}{F_0 + \frac{8}{3}D_0}, \quad \gamma_E = \frac{-\frac{1}{3}D_0}{F_0 + \frac{8}{3}D_0} \quad (4.45)$$

Também é necessário obter o valor de ϕ_e . Utilizando série de Taylor, pode-se obter uma aproximação de 3ª ordem, assim como a obtida pelo método QUICK, que resulta na seguinte expressão:

$$\phi_e^{[1]} = -\frac{1}{3}\phi_0 + \phi_P^{[1]} + \frac{1}{3}\phi_E^{[1]} + O(\Delta x^3) \quad (4.46)$$

Combinando as Equações 4.44 e 4.46, tem-se que:

$$\phi_e^{[1]} = -\frac{1}{3}\gamma_0 + \left(1 - \frac{1}{3}\gamma_P\right)\phi_P^{[1]} + \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{3}\gamma_E\right)\phi_E^{[1]} + O(\Delta x^3) \quad (4.47)$$

Para a discretização do termo difusivo, são necessários os valores de $\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_w$ e $\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_e$. Para a interface e , o cálculo da derivada é feito de maneira similar àquele de um volume de controle interno:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e^{[1]} = \frac{\phi_E^{[1]} - \phi_P^{[1]}}{\Delta x} \quad (4.48)$$

A expressão para $\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_w$ é obtida a partir da combinação das Equações 4.40 e 4.42.

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_w = \frac{-\frac{8}{3}\phi_0^* + 3\phi_P^{[1]} - \frac{1}{3}\phi_E^{[1]}}{\Delta x\left(1 + \frac{8}{3}\frac{D_0}{F_0}\right)} \quad (4.49)$$

A Equação 4.49 pode ser reescrita como:

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_w = \frac{\kappa_0 + \kappa_P\phi_P^{[1]} + \kappa_E\phi_E^{[1]}}{\Delta x} \quad (4.50)$$

onde:

$$\kappa_0 = -\frac{8}{3 + 8\frac{D_0}{F_0}}, \quad \kappa_P = \frac{3}{1 + \frac{8}{3}\frac{D_0}{F_0}}, \quad \kappa_E = -\frac{1}{3 + 8\frac{D_0}{F_0}} \quad (4.51)$$

Substituindo as expressões obtidas na Equação 4.5, obtém-se a seguinte expressão:

$$a_P^{[1]}\phi_P^{[1]} + a_E^{[1]}\phi_E^{[1]} = b^{[1]} \quad (4.52)$$

onde:

$$a_P^{[1]} = \left(1 - \frac{1}{3}\gamma_P\right)F_e - \gamma_P F_0 + D_e + \kappa_P D_0 - S_P \Delta x + \frac{\rho \Delta x}{\Delta t} \quad (4.53)$$

$$a_E^{[1]} = \left(\frac{1}{3} - \frac{1}{3}\gamma_E\right)F_e - \gamma_E F_0 - D_e + \kappa_E D_0 \quad (4.54)$$

$$b^{[1]} = \frac{1}{3}\gamma_0 F_e - \gamma_0 F_0 - \kappa_0 D_0 + S_C \Delta x + \phi_P^{n-1} \frac{\rho \Delta x}{\Delta t} \quad (4.55)$$

4.6.2 Segundo volume de controle

A discretização dos termos do segundo volume de controle é similar àquelas de um volume interno, exceto pelo cálculo de ϕ_w , que depende do volume WW , que não existe neste caso.

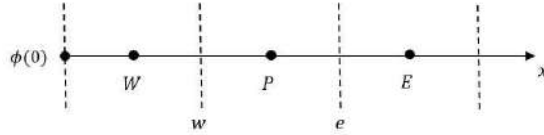


Figura 4.4: Representação do segundo volume de controle.

Utilizando série de Taylor, obtém-se a seguinte expressão:

$$\phi_w^{[2]} = -\frac{1}{3}\phi_0 + \phi_W^{[2]} + \frac{1}{3}\phi_P^{[2]} + O(\Delta x^3) \quad (4.56)$$

onde ϕ_0 é dado pela Equação 4.44.

Utilizando esta expressão na Equação 4.5, juntamente com os outros termos que são comuns à discretização realizada num volume interno, obtém-se:

$$a_W^{[2]}\phi_W^{[2]} + a_P^{[2]}\phi_P^{[2]} + a_E^{[2]}\phi_E^{[2]} = b^{[2]} \quad (4.57)$$

onde:

$$a_W^{[2]} = -\frac{1}{8}F_e + \left(\frac{1}{3}\gamma_P - 1\right)F_w - D_w \quad (4.58)$$

$$a_P^{[2]} = \frac{3}{4}F_e + \left(\frac{1}{3}\gamma_E - \frac{1}{3}\right)F_w + D_e + D_w - S_P\Delta x \quad (4.59)$$

$$a_E^{[2]} = \frac{3}{8}F_e - D_e \quad (4.60)$$

$$b^{[2]} = -\frac{1}{3}\gamma_0 F_w + S_C\Delta x + \phi_P^{n-1}\frac{\rho\Delta x}{\Delta t} \quad (4.61)$$

4.6.3 Último volume de controle

Na saída do reator, todas as variáveis possuem como condição de contorno o valor do gradiente como nulo, ou seja, $\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_L = 0$. A discretização dos termos da Equação 4.5 é similar àquelas realizadas para um volume de controle interno para a interface w . Contudo, a discretização dos termos da face e precisa ser analisada.

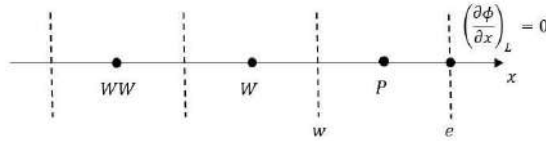


Figura 4.5: Representação do último volume de controle.

Dada a condição de gradiente nulo em L , obtém-se simplesmente que:

$$\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_e^{[N]} = 0 \quad (4.62)$$

Utilizando série de Taylor, pode-se obter a seguinte expressão para ϕ_e :

$$\phi_e^{[N]} = -\frac{1}{4}\phi_{WW}^{[N]} + \frac{5}{8}\phi_W^{[N]} + \frac{5}{8}\phi_P^{[N]} + O(\Delta x^3) \quad (4.63)$$

Substituindo estas expressões na Equação 4.5, juntamente com as expressões do volume de controle interno para a interface w , obtém-se:

$$a_{WW}^{[N]}\phi_{WW}^{[N]} + a_W^{[N]}\phi_W^{[N]} + a_P^{[N]}\phi_P^{[N]} = b^{[N]} \quad (4.64)$$

onde:

$$a_{WW}^{[N]} = -\frac{1}{4}F_e + \frac{1}{8}F_w \quad (4.65)$$

$$a_W^{[N]} = \frac{5}{8}F_e - \frac{3}{4}F_w - D_w \quad (4.66)$$

$$a_P^{[N]} = \frac{5}{8}F_e - \frac{3}{8}F_w + D_w - S_P\Delta x \quad (4.67)$$

$$b^{[N]} = S_C\Delta x + \phi_P^{n-1}\frac{\rho\Delta x}{\Delta t} \quad (4.68)$$

4.7 Aplicação do Método de Volumes Finitos às Equações de Transporte

As equações de transporte resultantes da modelagem realizada no Capítulo 3 possuem a forma geral utilizada nas deduções das seções anteriores:

$$\frac{d}{dt}(\rho\phi) + \frac{d}{dx}(\rho U\phi) = \frac{d}{dx}\left(\Gamma(\phi)\frac{d\phi}{dx}\right) + S(\phi) \quad (4.1)$$

Para realizar a aplicação da metodologia adotada, é necessário identificar os termos $\Gamma(\phi)$ e $S(\phi)$ para cada equação.

4.7.1 Energia

Ao final da Seção 3.10.2, foi obtida a forma final da equação da energia a ser utilizada:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho T) + \frac{d}{dx}(\rho UT) = \frac{d}{dx}\left(\rho D_a\frac{dT}{dx}\right) + \frac{\rho_{cat}}{\hat{C}_p} \sum_{eq} (-r_A \cdot \Delta_r H) \quad (3.25)$$

Logo, define-se:

$$\phi = T \quad (4.69)$$

$$F = \rho U \quad (4.70)$$

$$\Gamma(\phi) = \rho D_a \quad (4.71)$$

$$S(\phi) = \frac{\rho_{cat}}{\hat{C}_p} \sum_{eq} (-r_A \cdot \Delta_r H) \quad (4.72)$$

Desconsiderando-se a dependência da taxa de reação com a temperatura para a determinação de S_C e S_P , o termo $S(\phi)$ é dividido em:

$$S_C = \frac{\rho_{cat}}{\hat{C}_p} \sum_{eq} (-r_A \cdot \Delta_r H), \quad S_P = 0 \quad (4.73)$$

4.7.2 Espécies Químicas

Ao final da Seção 3.10.3, foi obtida a forma final da equação de transporte das espécies químicas a ser utilizada:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho U Y_i) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D_a \frac{dY_i}{dx} \right) + \rho_{cat} \sum \xi_{i,j} M_i r_{i,j} \quad (3.30)$$

da qual pode-se identificar:

$$\phi = Y_i \quad (4.74)$$

$$F = \rho U \quad (4.75)$$

$$\Gamma(\phi) = \rho D_a \quad (4.76)$$

$$S(\phi) = \rho_{cat} \sum \xi_{i,j} M_i r_{i,j} \quad (4.77)$$

Cada componente foi tratado de forma diferente na determinação das expressões de S_C e S_P . De forma geral, os reagentes foram tratados implicitamente, enquanto que os produtos foram tratados explicitamente, conforme apresentado na Tabela 4.1.

É válida a seguinte relação entre as frações molar e mássica:

$$Y_i = \frac{M_i}{\bar{M}} x_i, \quad \bar{M} = \sum M_i x_i \quad (4.78)$$

onde \bar{M} é a massa molar média. Assim, a pressão parcial de determinada substância pode ser reescrita como:

$$P_i = P x_i = P \frac{\bar{M}}{M_i} Y_i \quad (4.79)$$

Tabela 4.1: Tratamento do termo fonte de cada componente, em cada reação química

Componente	Reação de Hidrogenação		
	Tiofeno	Buteno	Benzotiofeno
Tiofeno	Implícito	-	-
Benzotiofeno	-	-	Implícito
H_2	Implícito	Implícito	Implícito
H_2S	Explícito	-	Explícito
Buteno	Explícito	Implícito	-
Butano	-	Explícito	-
Etilbenzeno	-	-	Explícito

Logo, para a reação de HDS do tiofeno, cuja taxa é representada pela Equação 3.3, pode-se escrever:

$$-r_T = \frac{k_{T,\sigma} K_{T,\sigma} K_{H_2,\sigma} P_{H_2} P(\bar{M}/M_T) Y_T}{(1 + (K_{H_2,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + K_{T,\sigma} P_T + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S}/P_{H_2})^3} = -r'_{T,T} Y_T \quad (4.80)$$

Assim, define-se que:

$$S_{C,T} = 0, \quad S_{P,T} = -\rho_{cat} M_T r'_{T,T} \quad (4.81)$$

onde:

$$-r'_{T,T} = \frac{k_{T,\sigma} K_{T,\sigma} K_{H_2,\sigma} P_{H_2} P(\bar{M}/M_T)}{(1 + (K_{H_2,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + K_{T,\sigma} P_T + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S}/P_{H_2})^3} \quad (4.82)$$

De maneira similar, são definidas as expressões para o benzotiofeno, a partir da taxa de reação representada pela Equação 3.5:

$$S_{C,B} = 0, \quad S_{P,B} = -\rho_{cat} M_B r'_{B,B} \quad (4.83)$$

onde:

$$-r'_{B,B} = \frac{k_{B,\sigma} K_{B,\sigma} K_{H_2,\sigma} P_{H_2} P(\bar{M}/M_B)}{(1 + (K_{H_2,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + K_{B,\sigma} P_B + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S}/P_{H_2})^3} \quad (4.84)$$

O hidrogênio, por sua vez, é consumido nas três reações consideradas.

$$S_{C,H_2} = 0, \quad S_{P,H_2} = -\rho_{cat} M_{H_2} (3r'_{T,H_2} + r'_{E,H_2} + 3r'_{B,H_2}) \quad (4.85)$$

onde, a partir das Equações 3.3, 3.4 e 3.5, definem-se, respetivamente, as Equações 4.86, 4.87 e 4.88:

$$-r'_{T,H_2} = \frac{k_{T,\sigma} K_{T,\sigma} K_{H_2,\sigma} P_T P(\bar{M}/M_{H_2})}{(1 + (K_{H_2,\sigma} P_{H_2})^{1/2} + K_{T,\sigma} P_T + K_{H_2S,\sigma} P_{H_2S}/P_{H_2})^3} \quad (4.86)$$

$$-r'_{E,H_2} = \frac{k_{E,\tau}K_{E,\tau}K_{H_2,\tau}P_E P(\bar{M}/M_{H_2})}{(1 + (K_{H_2,\tau}P_{H_2})^{1/2} + K_{E,\tau}P_E + K_{A,\tau}P_A)^2} \quad (4.87)$$

$$-r'_{B,H_2} = \frac{k_{B,\sigma}K_{B,\sigma}K_{H_2,\sigma}P_B P(\bar{M}/M_{H_2})}{(1 + (K_{H_2,\sigma}P_{H_2})^{1/2} + K_{B,\sigma}P_B + K_{H_2S,\sigma}P_{H_2S}/P_{H_2})^3} \quad (4.88)$$

Por outro lado, os produtos foram tratados explicitamente. Assim:

$$S_{C,A} = \rho_{cat}M_A r_E, \quad S_{P,A} = 0 \quad (4.89)$$

$$S_{C,EB} = \rho_{cat}M_{EB} r_B, \quad S_{P,EB} = 0 \quad (4.90)$$

$$S_{C,H_2S} = \rho_{cat}M_{H_2S}(r_T + r_B), \quad S_{P,EB} = 0 \quad (4.91)$$

onde r_T é definido pela Equação 3.3, r_E pela Equação 3.4 e r_B pela Equação 3.5.

Enquanto isso, o buteno, como componente intermediário, é tanto produzido quanto consumido. Portanto:

$$S_{C,E} = \rho_{cat}M_E r_B, \quad S_{P,T} = -\rho_{cat}M_E r'_{E,E} \quad (4.92)$$

onde, a partir da Equação 3.4:

$$-r'_{E,E} = \frac{k_{E,\tau}K_{E,\tau}K_{H_2,\tau}P_{H_2} P(\bar{M}/M_E)}{(1 + (K_{H_2,\tau}P_{H_2})^{1/2} + K_{E,\tau}P_E + K_{A,\tau}P_A)^2} \quad (4.93)$$

Por último, a nafta, composta de inertes, não participa de nenhuma reação. Assim:

$$S_{C,inertes} = 0, \quad S_{P,inertes} = 0 \quad (4.94)$$

4.8 Cálculo da Velocidade

A velocidade do escoamento é calculada a partir da equação da continuidade.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho U) = 0 \quad (4.95)$$

Para um ponto P da malha computacional, a discretização da equação 4.95 neste ponto pode realizada da seguinte maneira:

$$\frac{\rho_P - \rho_P^{n-1}}{\Delta t} + \frac{(\rho U)_P - (\rho U)_W}{dx} = 0 \quad (4.96)$$

Supondo conhecido o campo de densidade e a velocidade no volume de controle anterior, pode-se utilizar a Equação 4.96 para calcular a velocidade do escoamento no volume P:

$$U_P = \frac{1}{\rho_P} \left((\rho U)_W - (\rho_P - \rho_P^{n-1}) \frac{\Delta x}{\Delta t} \right) \quad (4.97)$$

4.9 Algoritmo de Solução do Problema

A aplicação da discretização nos volumes de controle do sistema gera um sistema linear de equações para cada uma das espécies químicas envolvidas e para a temperatura:

$$\mathbf{A}\phi = \mathbf{b} \quad (4.98)$$

Os termos a_{ij} da matriz \mathbf{A} , assim como os termos de \mathbf{b} , dependem dos valores de Y_i e T em cada volume de controle. Portanto, é necessário utilizar um processo iterativo para o cálculo de ϕ . Além disso, é necessário recalculá-lo o valor de ρ , μ , U e p em cada volume de controle a cada iteração.

O seguinte algoritmo foi utilizado para resolução do problema:

1. Estima-se o perfil inicial de temperatura e fração de espécies químicas no primeiro passo de tempo;
2. A partir perfis atuais de T e Y_i e das condições de contorno, calcula-se os perfis de ρ e U , nesta ordem, através das Equações 3.35 e 4.97, respectivamente;
3. A partir dos perfis das variáveis auxiliares e principais, monta-se e resolve-se o sistema linear relativo à cada espécie química, utilizando-se a Equação 3.30 na sua forma discretizada. Em seguida, o sistema linear relativo à temperatura, através da Equação 3.25 em sua forma discretizada, utilizando-se os valores já atualizados das outras variáveis. As espécies químicas são resolvidas na seguinte ordem:

- Benzotiofeno;
- Hidrogênio;
- Sulfeto de Hidrogênio;
- Buteno;
- Nafta;
- Benzotiofeno;
- Etilbenzeno;

- Butano.
4. Calcula-se o erro relativo de cada espécie química e da temperatura em relação à iteração anterior. Caso este seja maior que 10^{-4} (0,01%), para qualquer variável em qualquer volume de controle, retorna-se ao passo 2. Caso contrário, segue-se para o próximo passo;
 5. Uma vez convergida a solução no passo de tempo atual, armazena-se os resultados da iteração atual e retorna-se ao passo 2 para a solução do passo de tempo seguinte. Caso o último passo de tempo já tenha sido calculado, encerra-se o algoritmo.

Capítulo 5

Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos a partir da simulação numérica utilizada para resolver o modelo desenvolvido para o reator de HDT de nafta. Os resultados foram obtidos para um caso base e, a partir deste, foi realizada uma análise de sensibilidade em relação aos principais parâmetros do processo.

5.1 Condições de Operação

As condições de operação de reatores de hidrotratamento variam de acordo como tipo de carga e com a conversão desejada. Em geral, quanto mais pesada a carga, mais rigorosas as condições de operação.

A nafta é tratada com as condições mais brandas entre as cargas de processos de hidrotratamento. Frações de diesel e resíduo de vácuo, por exemplo, necessitam altos valores de pressão e temperatura.

Os intervalos das condições de operação avaliados neste trabalho estão apresentadas na Tabela 5.1

5.2 Análise das Equações Cinéticas

A fim de melhor entender o processo e escolher os casos a serem analisados para a simulação completa, realizou-se a análise das equações cinéticas utilizadas.

Tabela 5.1: Intervalos de Condições Operacionais Avaliadas

Parâmetro	Intervalo	Unidade
Pressão	15 - 25	bar
Temperatura	260 - 300	°C
LHSV	5	h ⁻¹
Razão H ₂ /nafta	50 - 150	Nm ³ / m ³
Enxofre na carga	250 - 5 000	ppm

Foram analisados os efeitos de variação de temperatura, pressão e concentração de contaminante. As condições base para a análise foram: temperatura igual a 300 °C, pressão igual a 20 bar, fração molar de contaminante igual a 0,04 e fração molar de hidrogênio igual a 0,36.

5.2.1 Efeito da Temperatura

A Figura 5.1 apresenta as taxas de reação do tiofeno e benzotiofeno, respectivamente, em função da temperatura, normalizada utilizando como base as taxas à 260 °C.

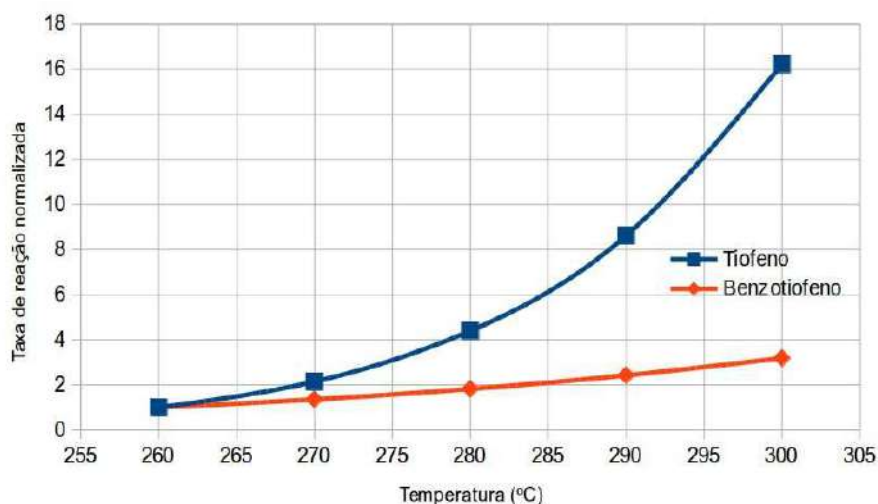


Figura 5.1: Gráfico da taxa de reação normalizada de tiofeno e benzotiofeno em função da temperatura.

Verifica-se que o tiofeno apresenta aumento proporcional da sua taxa de reação bem maior que o benzotiofeno, mantidos constantes todos os outros parâmetros de reação.

5.2.2 Efeito da Pressão

A Figura 5.2 apresenta as taxas de reação do tiofeno e benzotiofeno normalizadas utilizando a taxa à pressão de 15 bar, em função da pressão.

Em geral, cargas mais pesadas são tratadas a pressões maiores para aumentar a conversão. Contudo, as equações cinéticas apresentaram comportamento diferente do esperado, com uma diminuição das taxas de reação relacionada ao aumento da pressão.

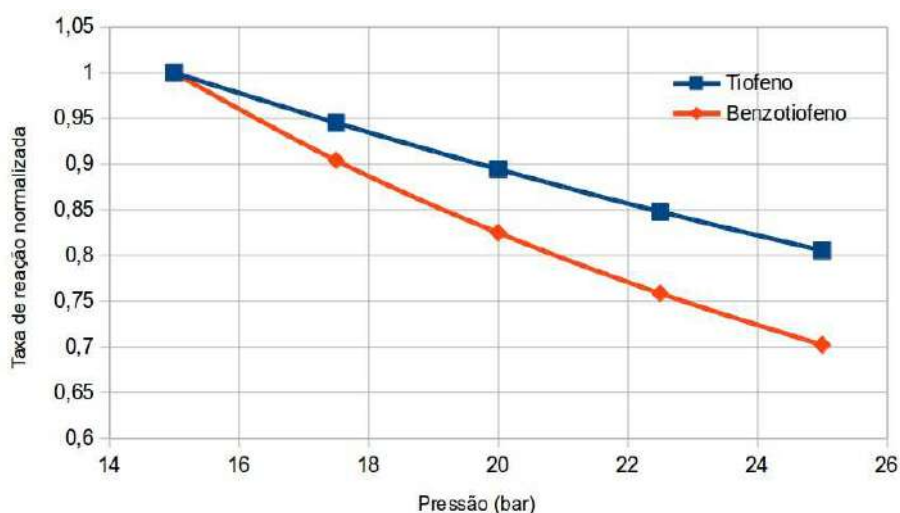


Figura 5.2: Gráfico da taxa de reação normalizada de tiofeno e benzotiofeno em função da pressão.

5.2.3 Efeito da Concentração do Componente Organosulfurado

Experimentalmente, sabe-se que o componente organosulfurado inibe a própria reação de HDS quando em grandes concentrações. O comportamento esperado foi verificado, contudo, fez-se necessário extrapolar a equação fora do intervalo onde foi validada para obter a região onde a taxa de reação é máxima.

A Figura 5.3 apresenta as taxa de reação do tiofeno e benzotiofeno, respectivamente, normalizadas utilizando-se as taxa de reação com fração molar do composto organosulfurado iguais a 0,001, em função da fração molar do próprio composto.

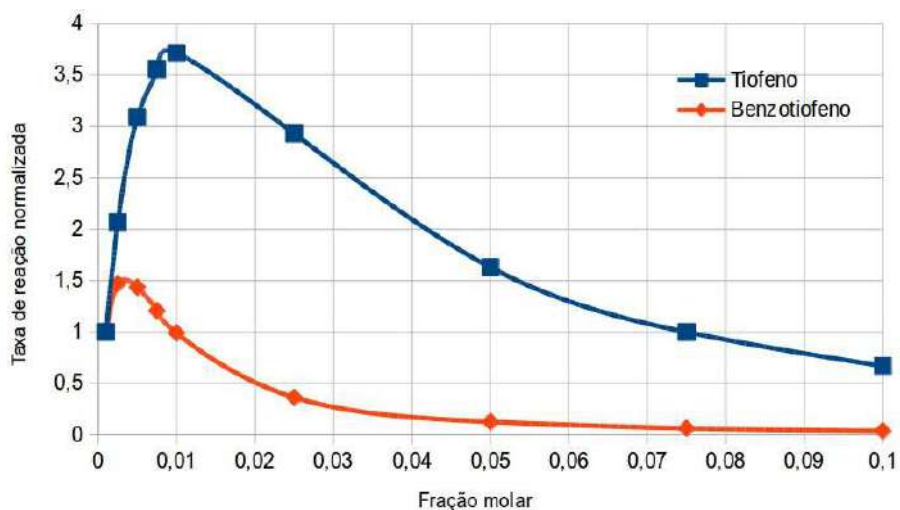


Figura 5.3: Gráfico da taxa de reação normalizada de tiofeno e benzotiofeno por sua fração molar.

A partir da imagem, pode-se verificar que o benzotiofeno apresenta maior efeito

de inibição da própria reação que o tiofeno.

5.2.4 Utilização Conjunta das Equações Cinéticas

De acordo com o apresentado na Tabela 2.4, tanto tiofeno quanto benzotiofeno estão presentes na nafta. Assim, para realizar uma simulação mais próxima da realidade, deveria-se simular simultaneamente reações de HDS para ambos os componentes.

Uma vez que os as reações de HDS do tiofeno e do benzotiofeno ocorrem nos mesmo sítios ativos do catalisador, a presença de tiofeno inibe a reação do benzotiofeno, assim como o benzotiofeno inibe a reação do tiofeno.

Contudo, as reações apresentadas em GIRGIS e GATES [31], originalmente desenvolvidas por VAN PARJIS e FROMENT [32], tiveram seus parâmetros determinados através de um ajuste das equações cinéticas obtidas com a modelagem de Langmuir-Hinshelwood e um conjunto de dados experimentais. Assim, a constante de adsorção de cada componente é apropriada apenas para o uso de cada equação cinética separadamente.

Caso a influência das concentrações de tiofeno e benzotiofeno na suas respectivas taxas cinética não fossem significativas, poderia-se considerar desprezar seus efeitos de inibição e utilizar as equações em conjunto.

Porém, como demonstrado na Figura 5.3, não é possível desconsiderar o efeito de inibição causado pelos compostos organossulfurados.

Portanto, optou-se por não utilizar simultaneamente tiofeno e benzotiofeno como contaminantes na nafta.

5.3 Simulações

Esta seção apresenta os resultados das simulações do modelo elaborado para diferentes condições operacionais.

5.3.1 Caso Base

O caso base utilizado para simulação do modelo utiliza as seguintes condições operacionais:

- Pressão: 20 bar
- Temperatura: 260 °C
- LHSV = 5 h⁻¹
- Razão H₂/nafta: 75 Nm³/m³
- Teor de enxofre: 500 ppm

As Figuras 5.4 e 5.5 apresentam ss resultados para o caso base, considerando-se o contaminante como tiofeno e benzotiofeno, respectivamente.

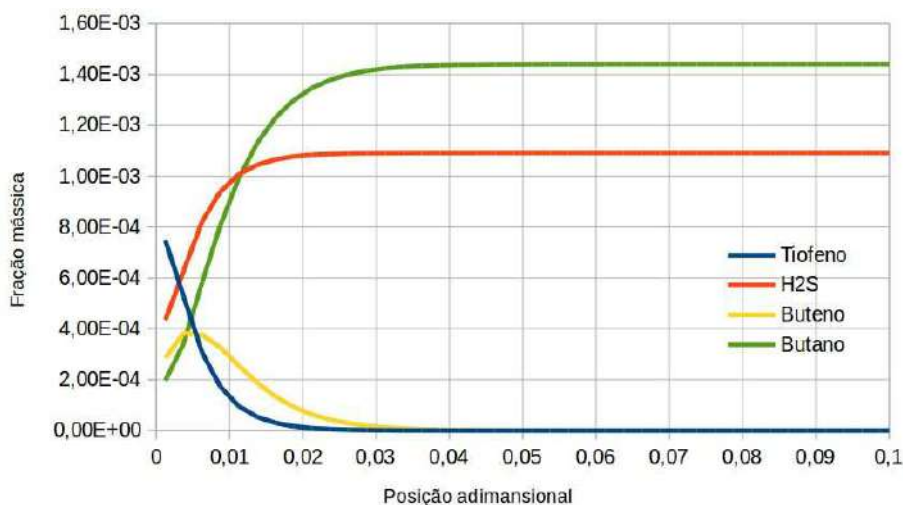


Figura 5.4: Caso base - Tiofeno.

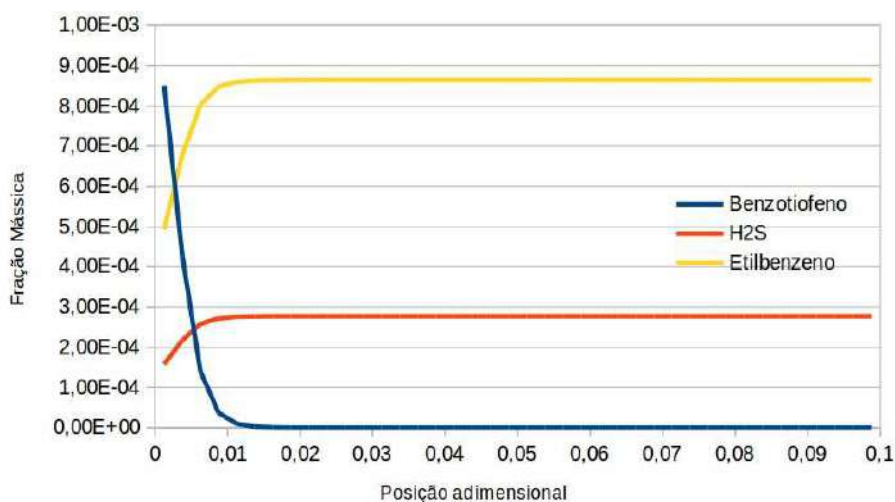


Figura 5.5: Caso base - Benzotiofeno.

Os resultados obtidos a partir do modelo apresentaram grande conversão dos compostos organossulfurados ainda no início do reator, de forma que as Figuras 5.4 e 5.5 apresentam os perfis dos componentes nos primeiros 10% do comprimento do reator, onde pode-se perceber que a reação já atinge praticamente conversão total.

Este comportamento pode ser justificado pelo fato de que as equações cinéticas tiveram que ser utilizadas fora do intervalo de razão H_2 /tiofeno e H_2 /benzotiofeno a partir do qual foram elaboradas.

5.3.2 Efeito da Concentração de Contaminante

A concentração de enxofre na nafta DD assume, normalmente, valores na faixa de 200 ppm a 500 ppm, podendo alcançar valores um pouco mais altos em algumas

ocasiões, quando a concentração pode atingir níveis próximos a 1000 ppm.

As simulações foram realizadas com valores de concentração de enxofre na entrada iguais a 250 ppm, 500 ppm, 1000 ppm e 5000 ppm. O valor de 5000 ppm de enxofre, apesar de não representar uma condição usual de operação, foi incluído a fim de analisar o comportamento do reator em um caso extremo de alta concentração de enxofre.

- **Tiofeno**

Como visto na Seção 5.2.3, há um grande efeito de inibição das reações de HDS pela presença dos próprios compostos organossulfurados. A Figura 5.6 apresenta a fração mássica de tiofeno ao longo do reator, normalizada pela respectiva concentração de entrada.

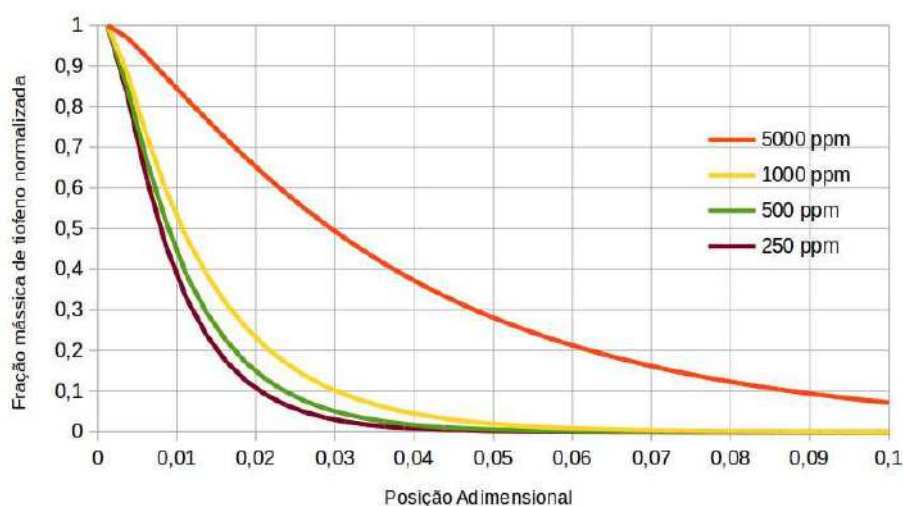


Figura 5.6: Fração mássica de tiofeno normalizada pelo valor da entrada em função da posição no reator.

A Figura 5.7 apresenta a variação de temperatura no leito para diferentes concentrações de enxofre na entrada do reator.

A partir das Figuras 5.6 e 5.7, pode-se perceber que o efeito da inibição causada pelo próprio contaminante não é compensado pelo aumento de temperatura do reator causado pela liberação de energia das reações de HDS. Também, verifica-se que não há aumento significativo da temperatura do reator quando operando com teores usuais de enxofre. Mesmo no caso em que o teor de enxofre na entrada é de 1000 ppm, há um aumento de pouco mais de 10 °C na temperatura, enquanto que a extrapolação para 5000 ppm de enxofre gera um aquecimento de mais de 50 °C.

- **Benzotiofeno**

A partir da Figura 5.8, pode-se verificar que o efeito de inibição causado pelo benzotiofeno em sua própria reação de HDS é maior que o mesmo tipo de efeito de causado tiofeno.

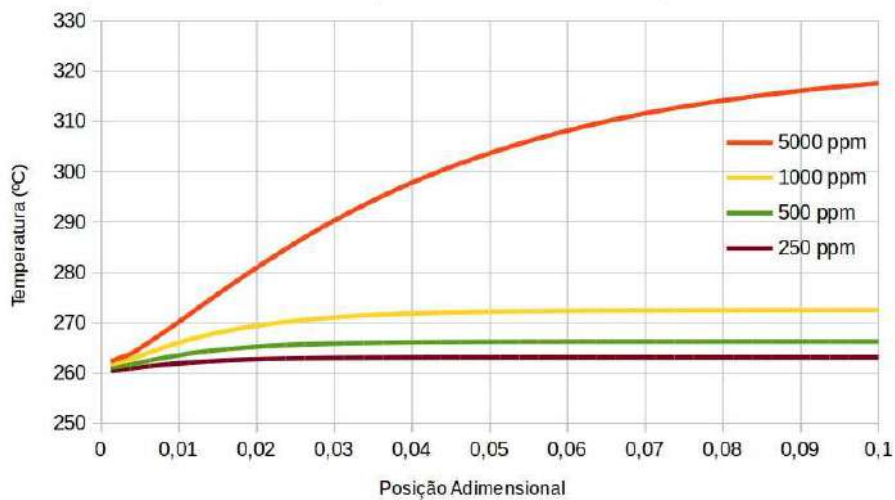


Figura 5.7: Perfil de temperatura ao longo do reator para HDS do tiofeno.

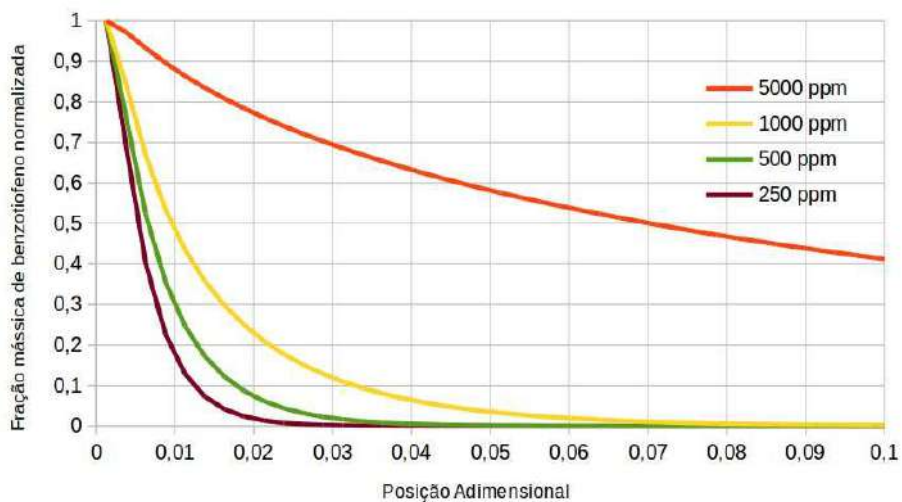


Figura 5.8: Fração mássica de benzotiofeno normalizada pelo valor da entrada em função da posição no reator.

Enquanto que a reação de HDS do tiofeno compreende duas etapas, a reação do benzotiofeno possui apenas uma etapa, e esta apresenta menor liberação em relação às reações do tiofeno. Dessa maneira, o aumento de temperatura do reator causado pela reação de HDS do benzotiofeno é menor que o causado pela reação do tiofeno, como pode ser verificado a partir da Figura 5.9.

5.3.3 Efeito da Razão H_2 /nafta

O efeito da razão H_2 /nafta foi investigado dentro do intervalo de $50 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ a $150 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ e utilizando teor que enxofre igual a 500 ppm e 1000 ppm, mantendo-se as demais condições operacionais iguais às do caso base.

- **Tiofeno**

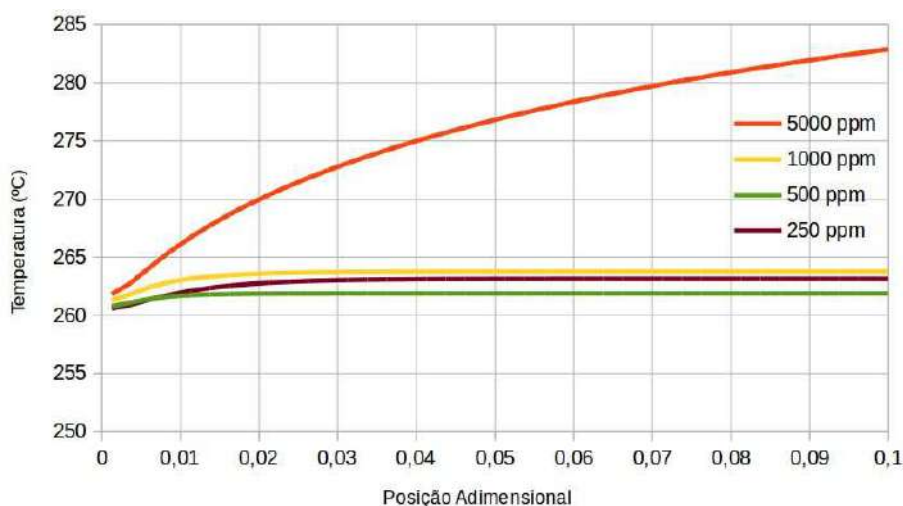


Figura 5.9: Perfil de temperatura ao longo do reator para HDS do benzotiofeno.

A Figura 5.10 apresenta a fração mássica de tiofeno na posição adimensional igual a 0,1.

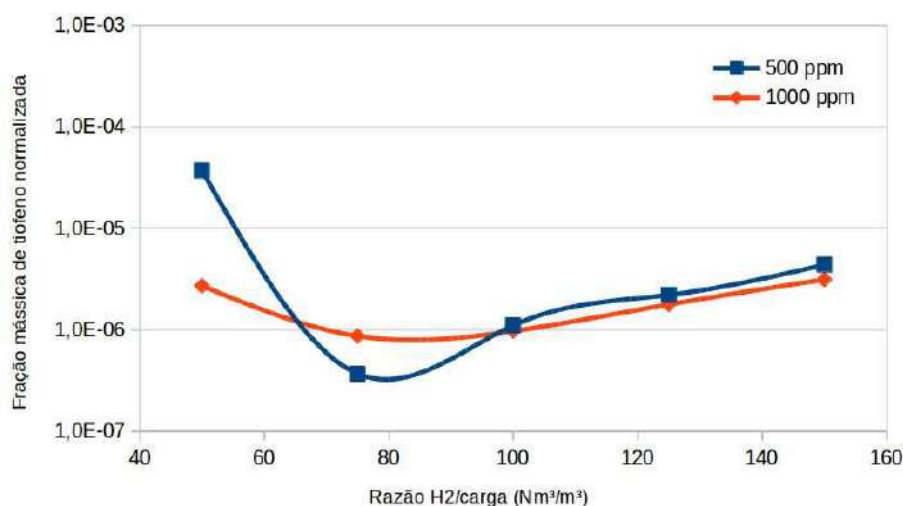


Figura 5.10: Fração de tiofeno em função da razão H_2 /nafta.

Para ambos os casos, a maior conversão foi obtida com a razão de H_2 /nafta igual a $75 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$. A partir deste valor, a conversão passou a diminuir com o aumento da razão H_2 /nafta. Este resultado pode ser justificado a partir das equações cinéticas de cada reação. Nelas, a fração de hidrogênio aparece elevada à terceira potência no denominador, e apenas de forma linear no numerador. Logo, é possível haver um momento em que o aumento da fração de H_2 terá maior efeito na inibição da reação do que em sua aceleração.

- **Benzotiofeno**

Para o caso do benzotiofeno, conforme apresentado na Figura 5.11, o aumento da razão H_2 /nafta sempre favoreceu a conversão do benzotiofeno para o caso de teor de

enxofre igual a 1000 ppm, enquanto que houve um máximo de conversão por volta de $100 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ para o caso de 500 ppm.

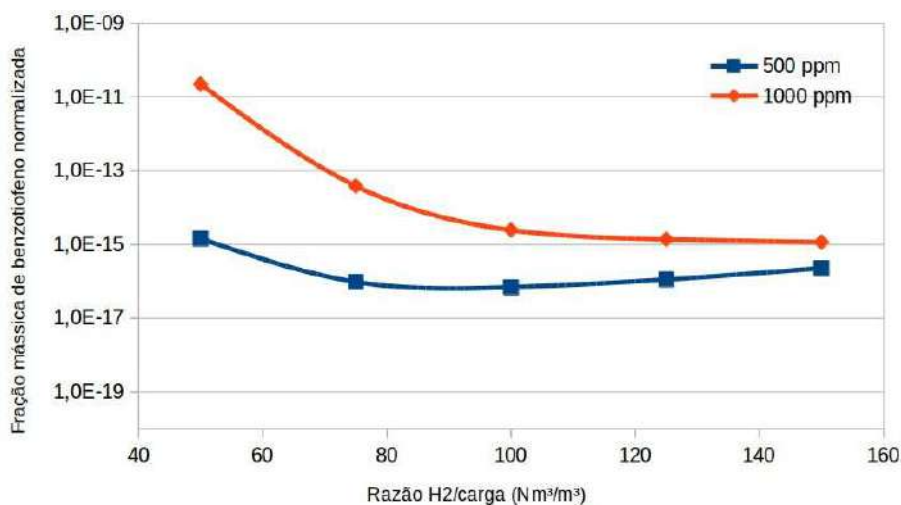


Figura 5.11: Fração de benzotiofeno em função da razão H_2 /nafta.

5.3.4 Efeito da Temperatura

Conforme apresentado na Seção 5.2.1, ambas as reações de HDS são favorecidas pelo aumento de temperatura do sistema, quando analisadas apenas as taxas e reação em condições similares. Além disso, o efeito do aumento de temperatura foram maiores para a reação do tiofeno que para a reação do benzotiofeno.

Contudo, os resultados da simulação do modelo demonstram que ambos os compostos têm respostas semelhantes ao aumento de temperatura quando é considerado o reator como um todo. A Figura 5.12 apresenta a fração mássica normalizada do composto organossulfurado na posição adimensional igual a 0,1 do reator em função da temperatura de entrada.

O resultado pode ser justificado pela diferença entre a análise mais completa do reator, que engloba, além do aumento de temperatura, a diminuição da concentração de hidrogênio ao longo do reator, a diminuição da densidade do fluido acompanhada do aumento da velocidade de escoamento, e a inibição causada pelo H_2S produzido.

5.3.5 Efeito da Pressão

Conforme apresentado na Seção 5.2.2, o efeito a pressão foi oposto ao esperado quando consideradas apenas as reações de HDS.

Contudo, os resultados da simulação do reator apresentaram o comportamento esperado, onde o aumento da pressão do sistema contribuiu para o aumento da conversão. O único ponto analisado que não seguiu esta tendência foi o conversão de tiofeno a 20 bar, que se apresentou menor que a conversão a 15 bar.

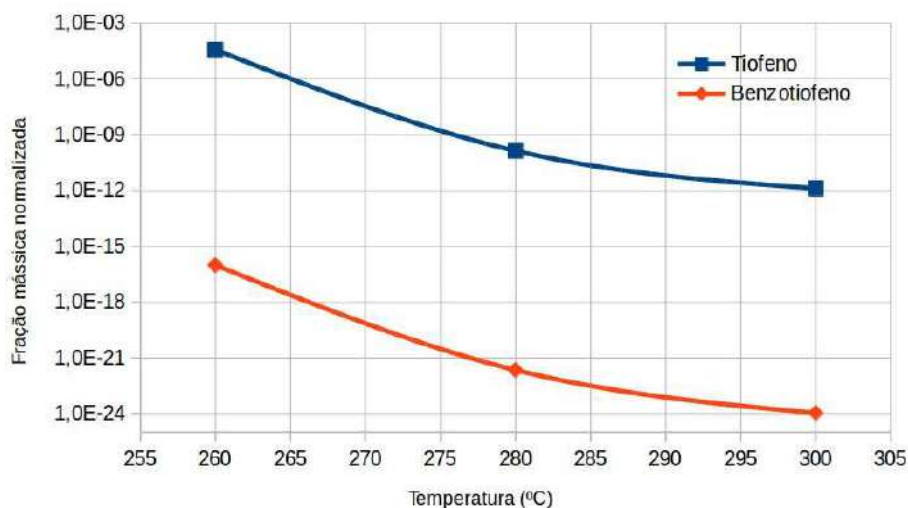


Figura 5.12: Fração mássica normalizada de tiofeno e benzotiofeno na posição adimensional 0,1 do reator, em função da temperatura.

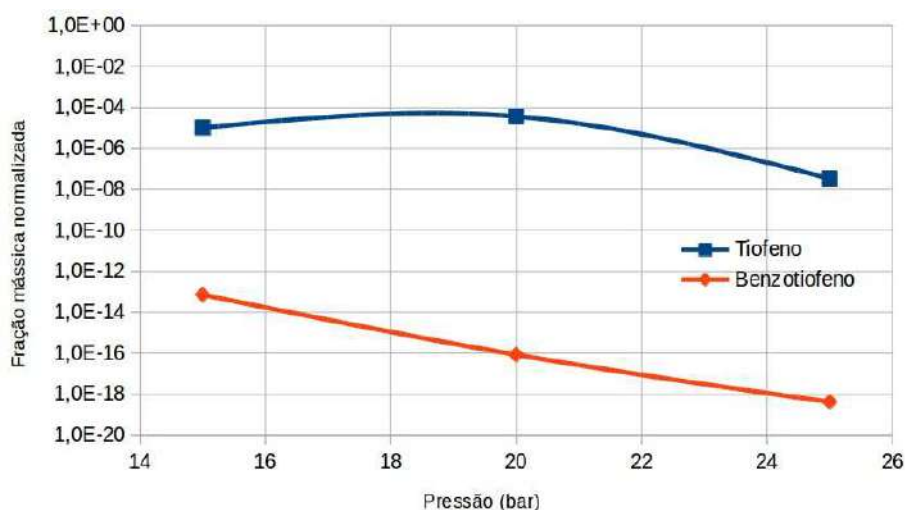


Figura 5.13: Fração mássica normalizada de tiofeno e benzotiofeno na posição adimensional 0,1 do reator, em função da pressão.

Assim como no caso da avaliação do efeito da temperatura, o aumento da pressão do sistema causa outros efeitos que não estão diretamente ligados às reações, como aumento da densidade do fluido, que influenciam no resultado final da conversão.

Capítulo 6

Conclusões

O presente trabalho teve como objetivo modelar e simular um reator de hidrotratamento de nafta DD, em especial, o processo de hidrodessulfurização da nafta. Para tal, foram considerados como contaminantes as moléculas de tiofeno e benzotiofeno, ambas presentes na nafta.

A modelagem do reator foi baseada em balanços de massa, espécies e energia, e o conjunto de equações gerado foi resolvido utilizando-se a técnica de volumes finitos, no qual o sistema e as equações são discretizadas para obtenção da solução numérica do sistema.

A partir dos resultados obtidos, foi verificada a importância de realizar uma modelagem completa do reator a fim de se executar uma análise de sensibilidade dos parâmetros do processo, uma vez que a simples análise das equações cinéticas não apresenta resultados compatíveis com aqueles apresentados pelos casos reais.

6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Uma vez que este trabalho foi realizado inteiramente com dados obtidos na literatura, algumas das correlações e equações utilizadas tiveram que ser extrapoladas e utilizadas fora dos intervalos para as quais foram elaboradas. Também não foi possível realizar uma análise conjunta das reações de HDS do tiofeno e benzotiofeno, uma vez que há uma inibição mútua das reações, que acontecem no mesmo sítio ativo do catalisador.

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se:

- Realizar estudos experimentais para obtenção de equações cinéticas de tiofeno e benzotiofeno para valores de razão H_2 /tiofeno e H_2 /benzotiofeno maiores, e portanto, mais próximo da realidade das refinarias;
- Também a partir de estudos experimentais, obter equações cinéticas que utilizem os valores reais das constantes de adsorção de cada componente, assim

como os parâmetros cinéticos das reações, a fim de que estas possam ser utilizadas em conjunto para realizar a simulações de reatores de HDT de forma mais completa;

- Estender o presente estudo para simulação de reatores de HDT de nafta craqueada e de coqueamento, com incorporação de *quenches* de hidrogênio em sua modelagem, além das reações de hidrogenação de olefinas e hidrogenitrogenação;

Referências Bibliográficas

- [1] PETROBRAS. “Curso de Processos de Refino”, *Rio de Janeiro*, 2014.
- [2] FAHIM, M. A., AL-SAHHAF, T. A., ELKILANI, A. S. *Fundamentals of Petroleum Refining*. Elsevier, 2010.
- [3] KRAUSE, B. B. *Simulação da desativação de catalisadores NiMo/Al₂O₃ em uma unidade industrial de hidrotratamento*. Tese de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- [4] SPEIGHT, J. G., OZUM, B. *Petroleum Refining Processes*. Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [5] ANTOS, G. J., AITANI, A. M. *Catalytic Naphtha Reforming*. Marcel Dekker, Inc., 2004.
- [6] FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. LTC, 2009.
- [7] FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. Wiley, 1990.
- [8] ARAÚJO, A. D., ANDRADE, J. S., HERRMANN, H. J. “Critical role of gravity in filters”, *Phys Rev Lett*, v. 97, 2006.
- [9] DAS, S. K., ROETZEL, W. “The Axial Dispersion Model For Heat Transfer Equipment - A Review”, *I. J. Trans. Phenomena*, v. 65, pp. 23–49, 2004.
- [10] LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [11] DELGADO, J. M. P. Q. “A critical review of dispersion in packed beds”, *Heat Mass Transfer*, v. 42, n. 49, pp. 279–310, 2006.
- [12] STIEL, L. I., THODOS, G. “The Viscosity of Nonpolar Gases at Normal Pressures”, *AIChE Journal*, v. 72, pp. 611, 1961.

- [13] YIN, C., XIA, D. “A study of the distribution of sulfur compounds in gasoline produced in China. Part 3. Identification of individual sulfides and thiophenes”, *Fuel*, v. 83, pp. 433–441, 2004.
- [14] CHENG, W. C., KIM, G., PETERS, A. W., *ET AL.* “Environmental Fluid Catalytic Cracking Technology”, *Catalyst Reviews*, v. 40, n. 1/2, 1998.
- [15] PEDERSEN, K. S., CHRISTENSEN, P. L., SHAIKH, J. A. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. CRC Press, 2004.
- [16] POLING, B. E., THOMSON, G. H., FRIEND, D. G., ROWLEY, R. L., WILDING, W. V. *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*. McGraw-Hill, 2008.
- [17] THOMAS, J. E. *Fundamentos da Engenharia de Petróleo*. Interciência, 2004.
- [18] DA SILVA, R. M. C. F. *Cinética e Modelagem do Reator de HDT*. Dissertação de M.Sc., Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, 1995.
- [19] PACHECO, M. E. *Desenvolvimento de Metodologia para Desativação Acelerada de Catalisadores de Hidrotratamento em Plantas Piloto*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, 2008.
- [20] SCHWEITZER, J. M., LOPES-GARCIA, C., FERRE, D. “Thermal runaway analysis of a three-phase reactor for LCO hydrotreatment”, *Chemical Engineering Science*, v. 65, pp. 313–321, 210.
- [21] MEHRA, Y., AL-ABDULAL, A. H. “Hydrogen purification in hydroprocessing”, *Apresentado no 103º encontro anual NPRA*, Mar. 13-15 2005.
- [22] HEINRICH, G., KASZTELAN, S. *Conversion Processes*, v. 3. P. Leprince, 2001.
- [23] ANCHEYTA, J. *Modeling and Simulation of Catalytic Reactor for Petroleum Refining*. Wiley, 2011.
- [24] MELPOLDER, F. W., BROWN, R. A., YOUNG, W. S., HEADINGTON, C. E. “Composition of Naphtha from Fluid Catalytic Cracking”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 44, n. 5, 1952.
- [25] BRUNET, S., MEY, D., OTHERS. “On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review”, *Applied Catalysis*, pp. 143–172, 2005.
- [26] SCHUIT, G. C. A., GATES, B. C. “Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization”, *AIChE Journal*, v. 19, n. 3, 1973.

- [27] MARROQUÍN, G., ANCHEYTA, J. “Catalytic hydrotreating of middles distillates blends in a fixed-bed pilot reactor”, *Applied Catalysis*, v. 207, pp. 407–420, 2001.
- [28] ARAÚJO, A. F. *Modelagem Matemática e Simulação Computacional do Reator de Conversão de Diolefinas e do Reator de Hidrotratamento de Nafta*. Tese de Mestrado, UFPE, 2016.
- [29] HASTAOGLU, M. A., JIBRIL, B. E. “Transient Modeling of Hydrodesulfurization in a Fixed-Bed Reactor”, *Chem. Eng. Comm.*, v. 190, pp. 151–170, 2003.
- [30] CHEN, J., DABROS, T. “Modeling and Simulation of Fixed-Bed Pilot-Plant Reactor”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, pp. 3294–3300, 2001.
- [31] GIRGIS, M. J., GATES, B. C. “Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-pressure Catalytic Hydroprocessing”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, pp. 2021–2058, 1991.
- [32] VAN PARJIS, I. A., FROMENT, G. F. “Kinetics of Hydrodesulfurization on a Co-Mo/*gamma*-Al₂O₃ Catalyst. 1. Kinetics of the Hydrogenolysis of Thiophene”, *Ind. Eng. Chem. prod. Res. Dev.*, v. 25, pp. 437–443, 1986.
- [33] DOMMETI, S. M. S., BALAKOTAIAH, V., WEST, D. H. “Analytical Criteria for Validity of Pseudohomogeneous Models of Packed-Bed Catalytic Reactors”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, pp. 767–777, 1999.
- [34] IANNIBELLO, A., MARENGO, S., BURGIO, G., BALDI, G., SICARDI, S., SPECCHIA, V. “Modeling the hydrotreating reactions of a heavy residual oil in a pilot trickle - bed reactor”, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 24, n. 3, pp. 531 – 537, 1985.
- [35] SHINNAR, R. “Process control research . In: An Evaluation of Present Status and Research Needs”, *ACS Symposium Series*, v. 72, pp. 143–172, 1978.
- [36] TAYLOR, G. “Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube”, *Proceedings of the Royal Society of London*, v. 219, pp. 186, 1953.
- [37] HARRIOTT, P. *Chemical Reactor Design*. Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [38] ERGUN, S. “Fluid flow through packed columns”, *Chem. Eng. Prog.*, v. 48, pp. 89–94, 1952.
- [39] HAUKE, G. *An Introduction to Fluid Mechanics and Transport Phenomena*. Springer-Verlag, 2008.

- [40] BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena in a Small Particle with Internal Radiant Absorption*. John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [41] MOUKALLED, F., DARWISH, M., MANGANI, L. *The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics*, v. 113, *Fluid Mechanics and its Applications*. Springer, 2016.
- [42] DANCKWERTZ, P. V. “Continuous flow systems: Distribution of Residence Times”, *Chemical Engineering Science*, v. 207, n. 1, 1953.
- [43] PENG, D.-Y., ROBINSON, D. B. “A New Two-Constant Equation of State”, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, v. 15, n. 1, pp. 59–64, 1976.
- [44] LOHRENZ, J., BRAY, B. G., CLARK, C. R. “Calculating Viscosities of Reservoir Fluid From Their Compositions”, *Journal of Petroleum Technology*, 1964.
- [45] HERNING, F., ZIPPERER, L. “Calculation of the Viscosity of Technical Gas Mixtures from the Viscosity of Individual Gases”, *Gas u. Wasserfach*, v. 79, n. 49, pp. 69, 1936.
- [46] FULLER, E. N., ENSLEY, K., GIDDINGS, J. C. “Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium - The effect of structure on collision cross sections”, *J. Phys. Chem.*, v. 73, n. 11, pp. 3679–3685, 1969.
- [47] PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E., O’CONNELL, J. P. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill, 2001.
- [48] RIAZI, M. R., WHITSON, C. H. “Estimating diffusion coefficients of dense fluids”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, pp. 3081–3088, 1993.
- [49] PATANKAR, S. V. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Taylor & Francis, 1980.
- [50] VERSTEEG, H. K., MALALASEKERA, W. *An Introduction to Computational Fluid Dynamics*. Prentice Hall, 2007.