



# Modelo de Fronteira Móvel Aplicado à Desativação Catalítica de Reator de Leito Fixo para a Desidratação de Etanol a Eteno

Gustavo de Rezende Dias

## Monografia em Engenharia Química

Orientadores

Argimiro Resende Secchi, D.Sc

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia, MSc

Rafael Brandão Demuner, MSc

Julho de 2017

# **Modelo de Fronteira Móvel Aplicado à Desativação Catalítica de Reator de Leito Fixo para a Desidratação de Etanol a Eteno**

***Gustavo de Rezende Dias***

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc

---

Ataíde Souza Andrade Neto, MSc

---

Ana Carolina Spindola Rangel Dias, MSc

Orientado por:

---

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc

---

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia, MSc

---

Rafael Brandão Demuner, MSc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2017

Dias, Gustavo de Rezende.

Modelo de Fronteira Móvel Aplicado à Desativação Catalítica de Reator de Leito Fixo para a Desidratação de Etanol a Eteno/ Gustavo de Rezende Dias.

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2017.

XIV, 57 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2017

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia

Rafael Brandão Demuner

Referências Bibliográficas: p. 55 – 57.

1. Modelagem Matemática. 2. Simulação Numérica.

3. Desativação Catalítica. 4. Fronteira Móvel 5. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ) 6. Argimiro Resende Secchi et al. I. Título

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus orientadores, Argimiro, Gobério e Rafael, pelos ensinamentos, conselhos e por permitirem que o desenvolvimento dessa monografia fosse possível.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais, Marlene e Antônio Carlos, e aos meus irmãos, Guilherme e Gabriel, pelo suporte incessante nas horas boas e nas ruins. Sou eternamente grato por me proporcionarem as melhores condições possíveis para que eu pudesse frequentar o curso que escolhi na faculdade que sempre almejei.

À loneide, pelas lições de vida, carinho e compreensão de sempre.

Aos meus amigos da EQ, em especial Daniella, Vivianne, Amanda, Alana, Ana, Mariana, Guido, Douglas e Matheus, pela amizade e apoio mútuo que me ajudaram a superar cada obstáculo em todos esses anos de curso.

Agradeço também a cada professor que, ao longo dessa jornada, contribuiu para minha formação e desempenhou um papel fundamental na construção do meu conhecimento.

Ao meu orientador de iniciação científica, Hugo, que me ajudou a conhecer um pouco mais sobre o mundo das EDPs.

Aos meus amigos de intercâmbio, em especial Bruno, Talissa, Pedro, Renan, Henrique e Willians, por terem contribuído imensamente para que essa experiência fosse tão engrandecedora não apenas profissionalmente, mas também pessoalmente.

Aos meus colegas de estágio e à Infineum, por acreditarem no meu potencial e me darem a oportunidade de vislumbrar o papel do engenheiro químico no mercado de trabalho.

À minha amiga Daniela, pela amizade e pelo carinho de sempre, apesar da distância frequente.

Aos meus queridos amigos Douglas, Luiz Filipe, Rogério, Thiago, Vitor e Stefano, por cada momento de descontração e conversas que me permitiram fugir do estresse do dia a dia, além do apoio incondicional em quaisquer que fossem as circunstâncias.

A todos, o meu muito obrigado!

Resumo da Monografia apresentada Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

## **Modelo de Fronteira Móvel Aplicado à Desativação Catalítica de Reator de Leito Fixo para a Desidratação de Etanol a Eteno**

Gustavo de Rezende Dias

Julho/2017

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Jeiveison Gobério Soares Santos Maia

Rafael Brandão Demuner

Os modelos matemáticos desenvolvidos para problemas com deslocamento temporal da interface entre duas regiões buscam maior eficiência computacional e compatibilidade fenomenológica em diversas áreas do conhecimento. No presente trabalho, propõe-se uma abordagem matemática para a resolução de um problema de fronteira móvel, que envolve mudança de variável, proposição de uma nova condição de contorno e uma relação para a dependência da posição da fronteira com o tempo. A metodologia é aplicada ao modelo de um reator de leito fixo para a desidratação do etanol para a produção de eteno, considerando oito possíveis reações com um total de dez componentes e os efeitos da desativação catalítica por deposição de coque. Os resultados obtidos são comparados aos dados de uma planta industrial, mostrando perfis de atividade, temperatura e concentração de etanol e eteno com boa concordância.

# Sumário

ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
ÍNDICE DE TABELAS .....	ix
NOMENCLATURA .....	x
Capítulo I – Introdução .....	1
Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....	3
II.1 Modelagem de Reatores de Leito Fixo .....	3
II.2 Desativação Catalítica .....	5
II.3 Fronteira Móvel .....	6
Capítulo III – Metodologia.....	9
III.1 Modelagem Cinética .....	9
III.2 Modelagem do Reator.....	18
III.3 Modelagem da Desativação Catalítica.....	25
III.4 Modelagem nas Variáveis de Fronteira Móvel .....	27
<i>III.4.1 Mudança de Variáveis Implementada.....</i>	<i>27</i>
<i>III.4.2 Adimensionamento e adaptação do Modelo utilizando Fronteira</i> <i>Móvel.....</i>	<i>29</i>
<i>III.4.3 Nova Condição de Contorno e Balanço de Coque .....</i>	<i>31</i>
Capítulo IV – Resultados e Discussão .....	37
IV.1 Parâmetros do Processo .....	37
<i>IV.1.1 Parâmetros Geométricos e Estruturais.....</i>	<i>37</i>
<i>IV.1.2 Parâmetros Termodinâmicos .....</i>	<i>38</i>
IV.2 Parâmetros do Modelo .....	39
IV.3 Modelo de Atividade .....	41

IV.4 Perfil de Temperatura .....	43
IV.5 Perfis de Concentração .....	48
Capítulo V – Conclusões .....	52
V.1 Dos Resultados Obtidos .....	52
V.2 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	53
Referências Bibliográficas .....	55

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Metodologia de modelagem de reatores catalíticos de leito fixo – adaptado de AZARPOUR et al. (2017). .....	3
Figura 2.2 – Representação esquemática de um reator catalítico de leito fixo ..	5
Figura 4.1 – Perfis axiais de atividade catalítica para os diferentes períodos considerados .....	41
Figura 4.2 – Desenvolvimento cumulativo do processo de desativação catalítica do leito.....	42
Figura 4.3 – Perfil axial de temperatura e comparação com dados obtidos da planta industrial para o primeiro período de operação .....	44
Figura 4.4 – Perfil axial de temperatura e comparação com dados obtidos da planta industrial para o primeiro período de operação, considerando um período com metade da duração original .....	45
Figura 4.5 – Perfil axial de temperatura e comparação com dados obtidos da planta industrial para o primeiro período de operação, considerando um período 1% da duração original.....	45
Figura 4.6 – Comparação entre os três perfis de temperatura gerados anteriormente para o primeiro período e comparação com dados obtidos da planta industrial .....	46
Figura 4.7 – Perfis axiais de temperatura normalizados para os diferentes períodos considerados .....	47
Figura 4.8 – Perfis axiais de concentração de etanol para os diferentes períodos considerados .....	48
Figura 4.9 – Perfis axiais de concentração de etanol normalizados para os diferentes períodos considerados .....	49
Figura 4.10 – Perfis axiais de concentração de eteno para os diferentes períodos considerados .....	50
Figura 4.11 – Perfis axiais de concentração de eteno normalizados para os diferentes períodos considerados .....	50



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 – Espécies químicas consideradas no sistema reacional.....	11
Tabela 3.2 – Cálculos das Ordens de Reação .....	12
Tabela 4.1 – Parâmetros termodinâmicos considerados .....	38
Tabela 4.2 – Parâmetros cinéticos estimados.....	39
Tabela 4.3 – Parâmetros da cinética de desativação catalítica.....	40
Tabela 4.4 – Parâmetros adimensionais de ajuste.....	40

## NOMENCLATURA

$a_0$  – condição inicial da atividade [–]

$a$  – atividade catalítica [–]

$C$  – concentração molar total [ $mol.m^{-3}$ ]

$C^0$  – concentração molar de referência para o cálculo da constante cinética de equilíbrio [ $mol.m^{-3}$ ]

$\hat{C}_c$  – concentração mássica de coque [ $kg.m^{-3}$ ]

$\bar{C}_c$  – concentração média de coque no interior da região que ocorre depósito de coque [ $kg.m^{-3}$ ]

$C_i$  – concentração molar de cada espécie [ $mol.m^{-3}$ ]

$C_p$  – calor específico molar do fluido [ $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ]

$\hat{C}_p$  – calor específico mássico do fluido [ $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ]

$\Delta C_{p,j}^0$  – variação do calor específico molar da reação  $j$  [ $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ]

$\hat{C}_{p,S}$  – calor específico mássico do leito catalítico [ $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ]

$d_p$  – diâmetro equivalente da partícula catalítica [ $m$ ]

$D_{0,M}$  – coeficiente de difusão na camada limite laminar [ $m^2.s^{-1}$ ]

$D_M$  – coeficiente de difusividade mássica do fluido [ $m^2.s^{-1}$ ]

$D_R$  – diâmetro interno do reator [ $m$ ]

$ef$  – efetividade catalítica do leito [–]

$ef^f$  – efetividade do inerte final [–]

$ef^i$  – efetividade do inerte inicial [–]

$E_{a_{des,j}}$  – energias de ativação para as taxas de desativação catalítica [ $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ]

$E_{a,j,D}$  – energia de ativação da reação  $j$  direta [ $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ]

$f$  – índice que indica propriedade na corrente de alimentação [–]

$f_{RM}^i$  e  $f_{RM}^{cat}$  – parâmetros de ajuste para a força resistiva do meio poroso na camada de inerte e de catalisador, respectivamente [–]

$f_{TC}$  – fator de correção pela resistência externa à transferência de calor [–]

$f_{TM}$  – fator de correção pela resistência externa à transferência de massa [–]

$g$  – aceleração da gravidade [ $m.s^{-2}$ ]

$\Delta\bar{G}_i^0$  – energia livre de Gibbs molar padrão de formação de cada componente  $i$  [ $J.mol^{-1}$ ]

$\Delta G_j^0$  – variação da energia de Gibbs molar de formação padrão da reação  $j$  [ $J.mol^{-1}$ ]

$i$  – índice para componentes [–]

$j$  – índice para reações [–]

$\dot{m}_f$  – taxa mássica total de fluido [ $kg.s^{-1}$ ]

$\Delta H_{des,W}$  – entalpia de adsorção para a atenuação da água na desativação do catalisador [ $J.mol^{-1}$ ]

$\Delta\bar{H}_i^0$  – entalpia molar padrão de formação para cada componente  $i$  [ $J.mol^{-1}$ ]

$\Delta H_j$  – variação da entalpia molar da reação  $j$  [ $J.mol^{-1}$ ]

$\Delta H_j^0$  – variação da entalpia molar de formação padrão da reação  $j$  [ $J.mol^{-1}$ ]

$\Delta H_j^I$  – variação da entalpia molar ideal da reação  $j$  [ $J.mol^{-1}$ ]

$F_{RM}$  – força resistiva do meio poroso [ $Pa.m^{-1}$ ]

$F_{RM}^{cat}$  – força resistiva do meio poroso na camada de catalisador [ $Pa.m^{-1}$ ]

$F_{RM}^i$  – força resistiva do meio poroso na camada de inerte [ $Pa.m^{-1}$ ]

$k_{0des,W}$  – fator pré-exponencial para a taxa de atenuação da água [–]

$k_{0des,j}$  – fatores pré-exponenciais das taxas de desativação [-]  
 $k_{0,H}$  – coeficiente de condução na camada limite laminar [-]  
 $k_{0j,D}$  – fator pré-exponencial da velocidade específica da reação  $j$  [-]  
 $k_{des,1}$  – velocidade específica da desativação por etanol [-]  
 $k_{des,2}$  – velocidade específica da desativação por olefinas [-]  
 $k_H$  – coeficiente de condutividade térmica do fluido [ $J.m^{-1}.s^{-1}.K^{-1}$ ]  
 $k_{j,D}$  – velocidade específica da reação direta de índice  $j$  [-]  
 $K_{des,W}$  – constante de atenuação da água na desativação [-]  
 $K_j$  – constante termodinâmica de equilíbrio químico [-]  
 $L$  – comprimento total do reator [ $m$ ]  
 $L_{cat}$  – comprimento do leito catalítico [ $m$ ]  
 $L_f$  – posição final da camada de leito catalítico [ $m$ ]  
 $L_i$  – posição inicial da camada de catalisador no interior do reator [ $m$ ]  
 $m_{cat}$  – massa total de catalisador no leito [ $kg$ ]  
 $n_D$  – número de reagentes na reação direta  $j$  [-]  
 $n_R$  – número de produtos na reação reversa  $j$  [-]  
 $NC$  – número de componentes do sistema [-]  
 $NR$  – número de reações químicas consideradas no modelo [-]  
 $P^0$  – pressão de referência [ $Pa$ ]  
 $Pr$  – número de Prandtl [-]  
 $q$  – velocidade superficial do fluido [ $m.s^{-1}$ ]  
 $\hat{r}_c$  – taxa de formação de coque no sistema [ $kg.m^{-3}.s^{-1}$ ]  
 $r_{des}$  – taxa cinética de desativação catalítica [-]  
 $r_{des}'$  – taxa de formação de coque adimensional [-]

$r_i$  – taxa cinética para um componente  $i$  [ $mol.m^{-3}.s^{-1}$ ]  
 $R$  – constante universal dos gases ideais [ $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ]  
 $R_{des,1}$  – taxa de desativação devido ao etanol [-]  
 $R_{des,2}$  – taxa de desativação devido às olefinas [-]  
 $R_j$  – taxa cinética real de cada reação  $j$  [ $mol.m^{-3}.s^{-1}$ ]  
 $R_j^A$  – taxa cinética ativa [ $mol.m^{-3}.s^{-1}$ ]  
 $R_j^E$  – taxa cinética efetiva para cada reação  $j$  [ $mol.m^{-3}.s^{-1}$ ]  
 $R_j^G$  – taxa cinética global [ $mol.m^{-3}.s^{-1}$ ]  
 $R_j^I$  – taxa cinética ideal para cada reação  $j$  [ $mol.m^{-3}.s^{-1}$ ]  
 $Re$  – número de Reynolds [-]  
 $Sc$  – número de Schmidt [-]  
 $t$  – variável temporal [ $s$ ]  
 $T$  – temperatura do sistema [ $K$ ]  
 $T^0$  – temperatura de referência [ $K$ ]  
 $v$  – velocidade intersticial do fluido [ $m.s^{-1}$ ]  
 $v_{i,j}$  – coeficiente estequiométrico da espécie  $i$  na reação  $j$  [-]  
 $v_{j,D}$  – ordem global da reação  $j$  direta [-]  
 $v_{j,D}$  – ordem global da reação  $j$  direta [-]  
 $\Delta v_j$  – variação de mols na reação  $j$  [-]  
 $y_i$  – fração molar da espécie  $i$  [-]  
 $y$  – variável espacial adimensional [-]  
 $z$  – variável espacial [ $m$ ]  
 $z_0(t)$  – posição da fronteira no tempo  $t$  [ $m$ ]

$\alpha_{TC}$  e  $\beta_{TC}$  – parâmetros de ajuste de  $f_{TC}$  [–]

$\alpha_{TM}$  e  $\beta_{TM}$  – parâmetros de ajuste de  $f_{TM}$  [–]

$\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$  e  $\delta_i$  – constantes do calor específico molar de cada componente  $i$  [–]

$\Delta\alpha_j, \Delta\beta_j, \Delta\gamma_j$  e  $\Delta\delta_j$  – variações dos respectivos coeficientes de variação da capacidade calorífica com a temperatura na reação  $j$  [–]

$\varepsilon$  – fração volumétrica de vazios para o leito catalítico [–]

$\varepsilon_i$  – fração volumétrica de vazios na camada de inerte [–]

$\varepsilon_p$  – fração volumétrica de vazios da partícula catalítica [–]

$\eta$  – variável temporal no modelo de fronteira móvel [–]

$\xi$  – variável espacial no modelo de fronteira móvel [–]

$\rho$  – massa específica do fluido [ $kg \cdot m^{-3}$ ]

$\rho_{cat}$  – massa específica do catalisador [ $kg \cdot m^{-3}$ ]

$\rho_s$  – massa específica do leito catalítico [ $kg \cdot m^{-3}$ ]

$\tau$  – variável temporal adimensional [–]

$\tau$  – tempo de residência adimensional combinado [–]

$\tau_M, \tau_V$  e  $\tau_H$  – tempos de residência mássico, volumétrico e hidráulico [s]

$\kappa$  e  $\lambda$  – parâmetros de ajuste do reator para definição de  $a_0$  [–]

$\mu$  – viscosidade dinâmica do fluido [ $Pa \cdot s^{-1}$ ]

# Capítulo I – Introdução

A busca por eficiência computacional é um fator chave no desenvolvimento de modelos matemáticos para a descrição de fenômenos físicos. No estudo de problemas que envolvem o deslocamento temporal da interface entre duas regiões, a consideração deste fenômeno na definição das variáveis permite um melhor entendimento do processo como um todo.

O principal objetivo desta monografia é apresentar uma nova abordagem para o problema da desativação catalítica de reatores de leito fixo. É descrita uma metodologia para a adaptação das equações que modelam o problema a novas variáveis que levam em consideração o deslocamento da fronteira de atividade do catalisador.

A metodologia foi aplicada ao modelo matemático de um reator industrial de desidratação do etanol para a produção de eteno, utilizando o software *Wolfram Mathematica*. Os efeitos da desativação do catalisador e outras variáveis do processo, como, por exemplo, o perfil axial de temperaturas do reator e os perfis de concentração de etanol e eteno, foram avaliados com base em dados de uma planta industrial.

Este trabalho está organizado em cinco capítulos, descritos abaixo:

O **Capítulo I** apresenta os objetivos da monografia, bem como a motivação para o desenvolvimento do trabalho.

No **Capítulo II** é apresentada uma revisão bibliográfica dos principais assuntos relacionados ao tema do projeto, sendo esses a modelagem de reatores de leito fixo, a desativação catalítica em reatores industriais e o método matemático de fronteira móvel. Além disso, são apresentados algumas aplicações e resultados relevantes de trabalhos que contemplam essas questões.

O **Capítulo III** apresenta o modelo utilizado para descrever o problema de desativação catalítica do reator de leito fixo para a desidratação do etanol a eteno. A modelagem cinética do processo é apresentada, seguida da

modelagem do reator catalítico através das equações de conservação de massa, energia e momentum, além de equações constitutivas. Na sequência, é apresentada a metodologia de fronteira móvel, abordando as mudanças de variáveis envolvidas e as adaptações necessárias para transformação do modelo original.

No **Capítulo IV** são apresentados os resultados obtidos com o modelo proposto, comparando-os com dados de um reator industrial.

Finalmente, o **Capítulo V** traz as principais conclusões auferidas do presente trabalho, assim como sugestões para o desenvolvimento de projetos futuros.

As referências bibliográficas utilizadas para a produção desta monografia estão dispostas após o último capítulo.



# Capítulo II – Revisão Bibliográfica

## II.1 Modelagem de Reatores de Leito Fixo

O desenvolvimento de modelos para a simulação de reatores de leito fixo segue, de maneira geral, uma metodologia bem descrita na literatura. A Figura 2.1, adaptada de AZARPOUR et al. (2017), descreve o passo a passo para a modelagem desses problemas.

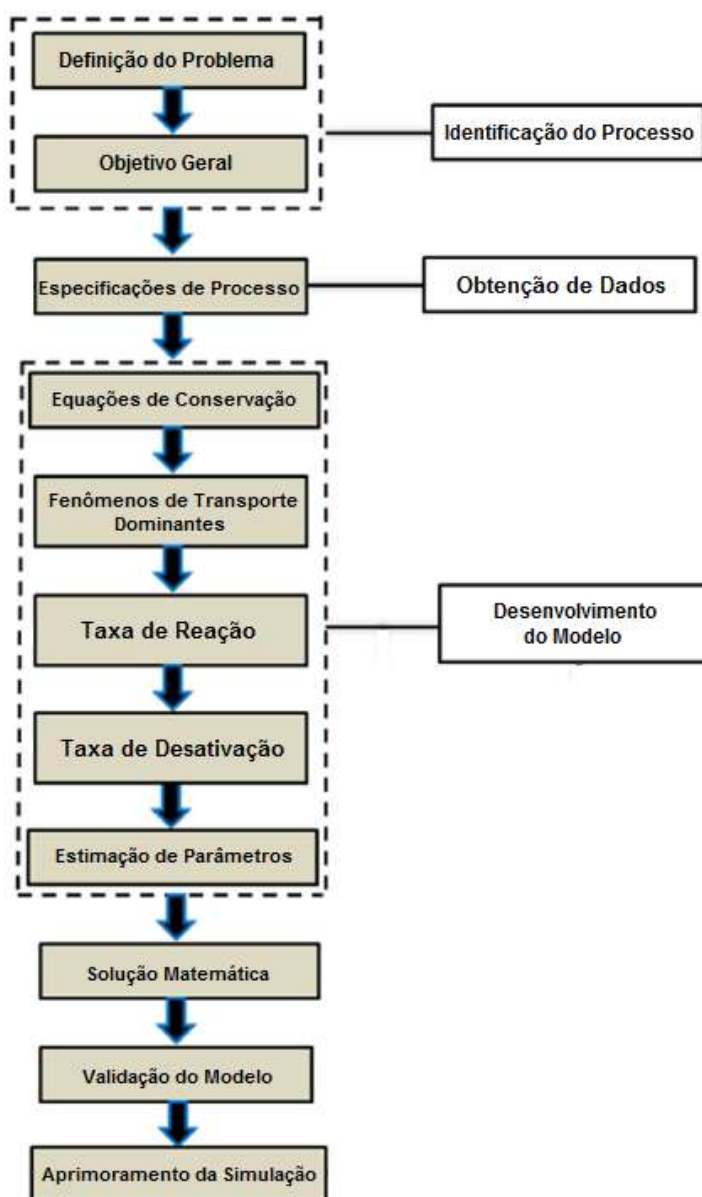


Figura 2.1: Metodologia de modelagem de reatores catalíticos de leito fixo – adaptado de AZARPOUR *et al.* (2017).

Após a identificação do problema e da formulação inicial dos objetivos do projeto, a primeira etapa é a obtenção de dados do reator que se deseja modelar, seja ele em escala industrial, piloto ou de bancada. Em seguida, o processo de modelagem passa pela identificação dos principais fenômenos de transporte envolvidos e pelas equações de conservação de massa, energia e momentum. Posteriormente, são estimadas as taxas de reação relevantes ao sistema considerado e propõe-se uma modelagem para a desativação catalítica do leito. O desenvolvimento do modelo termina com a estimação dos parâmetros envolvidos, que permitem a solução das equações e a geração dos resultados numéricos. O modelo é então validado comparando-o aos dados experimentais obtidos previamente e aprimorado se necessário (AZARPOUR *et al.*, 2017).

Os reatores catalíticos de leito fixo correspondem à classe de reator mais amplamente empregada na indústria química, devido aos seus baixos custos de construção, operação e manutenção. Além disso, esses reatores demandam pouco esforço de separação do produto final quando comparados aos reatores de leito fluidizado, uma vez que as partículas de catalisador estão fixadas em seu interior e dificilmente se desprendem com o escoamento do fluido. A flexibilidade de operação é outro ponto a favor da utilização desses equipamentos, já que a fácil adaptação do processo pode ser um diferencial em termos econômicos de um projeto (HILL, 1977).

De modo geral, um reator catalítico de leito fixo consiste em vaso cilíndrico preenchido por partículas de catalisador em formato e tamanho uniforme, dispostas de forma aleatória e fixadas por um suporte. O fluido contendo os reagentes entra por uma das extremidades do reator e, à medida que esse se difunde pelas cavidades do leito, a reação ocorre e o produto é formado. Na extremidade oposta, obtém-se uma corrente majoritariamente composta pelo produto desejado, além de subprodutos e de material não reagido proveniente da corrente de alimentação. A Figura 2.2 apresenta um esquema representativo de um reator catalítico de leito fixo.

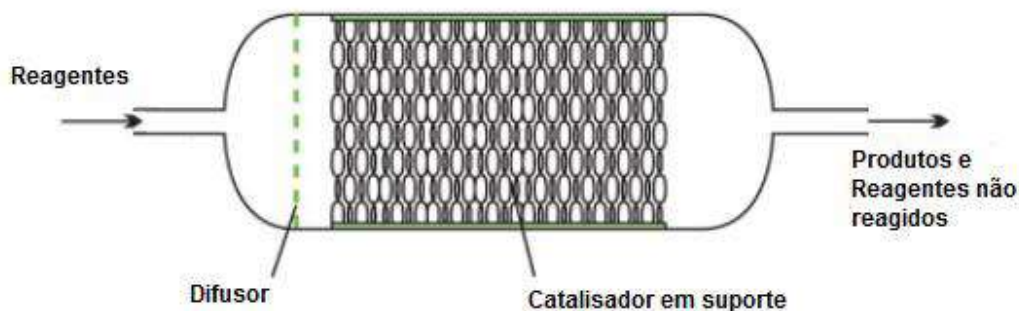


Figura 2.2: Representação esquemática de um reator catalítico de leito fixo.

A principal limitação desse tipo de reator está associada à transferência de calor, já que as taxa de liberação e consumo de energia não estão uniformemente distribuídas ao longo do seu interior. Como a concentração de reagentes é mais elevada na entrada, em geral as taxas de reação são mais acentuadas nessa região. Uma estratégia para contornar este problema consiste em realizar diluições da corrente de alimentação com material inerte, de modo a ajudar na distribuição da temperatura e aumentar a homogeneidade do material no interior do reator. Do mesmo modo, pode-se diluir o catalisador com material sólido inerte (BISCAIA JR, 1980).

## II.2 Desativação Catalítica

Diversos processos industriais ocorrem na presença de catalisador e, conseqüentemente, apresentam problemas devido à perda de atividade catalítica com o passar o tempo, fenômeno denominado desativação catalítica. Entretanto, publicações envolvendo o tema apresentando dados experimentais e resultados de simulações numéricas ainda são escassas (DEMUNER, 2016).

Uma das principais causas da perda de atividade catalítica é a formação de coque ao longo do processo, que se acumula nos interstícios do catalisador e impede seu contato com os reagentes. Em geral, o perfil de atividade é obtido de forma indireta, a partir da análise do comportamento de outras variáveis como a concentração de reagentes e produtos em diferentes partes do leito e o

perfil de temperatura no interior do reator (GAYUBO *et al.*, 2001; NOVAES *et al.*, 2017).

Alguns resultados interessantes envolvendo a desativação catalítica descritos na literatura são apresentados a seguir.

PARK *et al.* (2015) investigaram o mecanismo de desativação de diferentes classes de catalisadores por deposição de coque no processo de desidratação do glicerol. Os autores constataram que estruturas com poros estreitos facilitam a condensação de precursores do coque (como aromáticos e olefinas), resultando em uma desativação mais acelerada.

LI *et al.* (2016) estudaram a formação de coque na superfície de zeólitas a base de níquel e cobre no processo de hidrodessoxigenação de bio-óleos. O estudo constatou que a desativação catalítica depende fortemente da estrutura dos poros do catalisador, da natureza do reagente e da temperatura operacional.

NOVAES *et al.* (2017) estudaram a desativação catalítica por deposição de coque em processos de hidrotratamento. Os autores demonstraram que a configuração do leito catalítico, como o tipo de catalisador utilizado e o número de camadas, é de fundamental importância na preservação da atividade.

### II.3 Fronteira Móvel

A modelagem matemática de problemas físicos de fronteira móvel (também conhecidos como problemas de Stefan) tem sido cada vez mais aplicada nas últimas décadas (ZHENG *et al.*, 2017). A dificuldade de resolução numérica dessa classe de problemas está intimamente relacionada às condições de contorno que as equações diferenciais devem satisfazer. A solução deve atender essas condições na fronteira considerada, sendo que a disposição espacial da fronteira é parte integrante da solução do problema (BOYCE & DiPRIMA, 1994).

A resolução de problemas de fronteira móvel em sistemas não-lineares pode levar a problemas de convergência se não forem providenciados valores iniciais adequados para as variáveis envolvidas (BOYCE & DiPRIMA, 1994).

Isso pode diminuir a robustez dos métodos de resolução, o que é um problema conhecido mas com poucas soluções propostas na literatura. Uma das principais vantagens de usar a abordagem de fronteira móvel diz respeito à eficiência computacional superior quando comparado a métodos de discretização espacial com malha fixa em todo o domínio (BELL *et al.*, 2014).

A maioria dos trabalhos de engenharia que apresentam essa metodologia descrevem sistemas com equilíbrio de fases, onde a posição da interface varia com o tempo devido a fenômenos de transporte de calor e massa. Também é possível encontrar trabalhos que abordam a descrição de sistemas com mudança de fase, nos quais observa-se uma movimentação gradual da interface das fases. Alguns exemplos envolvem o congelamento de líquidos em cavidades térmicas e a fusão de metal puro (BRENT *et al.*, 1988; MBAYE & BILGEN, 2001).

Outra aplicação encontrada na literatura diz respeito à deposição de sólidos em dutos. Nesse caso, o crescimento do depósito leva a uma interface que se movimenta com o tempo, que pode ser caracterizada através da abordagem de fronteira móvel.

BISCHOFF (1963) tratou o problema da reação heterogênea sólido-fluido com a abordagem de fronteira móvel, de forma a testar a acurácia da aproximação de estado pseudo-estacionário. O autor constatou que a aproximação é válida para sistemas sólido-gás, enquanto o erro pode ser relevante para sistemas sólido-líquido.

SZEKELY e EVANS (1970) estudaram reações heterogêneas do tipo gás-sólido utilizando fronteira móvel. Em um dos modelos considerados (o modelo de grãos), as partículas sólidas são aproximadas por esferas de tamanho uniforme. O gás reagente se difunde pelos interstícios entre as esferas, reagindo com as partículas esféricas e formando o produto sólido. A reação entre o gás e o sólido prossegue formando cascas concêntricas progressivamente mais espessas pelas quais o gás deve se difundir para continuar formando o produto. A fronteira entre os sólidos se desenvolve radialmente com o tempo, justificando a abordagem utilizada.

BELL *et al.* (2014) propuseram um modelo de fronteira-móvel para prever a taxa de transferência de calor em estado estacionário para trocadores de calor de fluxo contracorrente. A metodologia utilizada permite a combinação de diversas configurações de fase dos fluidos envolvidos e se mostrou robusta. Os autores enfatizam a eficiência computacional do modelo, que gera os resultados na ordem de um milissegundo.

ZHENG *et al.* (2017) apresentaram um modelo de reação-difusão com fronteira móvel. O método é baseado em uma discretização temporal por diferenças finitas e discretização espacial via método pseudoespectral. O modelo foi comparado com exemplos numéricos do ramo da biologia e apresentou boa adequação aos resultados.

O desenvolvimento de novos trabalhos que tragam a comparação de modelos teóricos simulados computacionalmente com dados de plantas industriais é fundamental. A abordagem de fronteira móvel pode ajudar na geração de modelos mais eficazes para a simulação da desativação catalítica de reatores de leito fixo, além de contribuir com a validação dos modelos cinéticos encontrados na literatura.

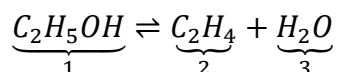
# Capítulo III – Metodologia

O modelo proposto para a abordagem da desativação catalítica de um reator de leito fixo utilizando fronteira móvel foi aplicado no processo de desidratação do etanol. Isto foi possível através da adaptação do modelo desenvolvido nos trabalhos de MAIA (2015) e DEMUNER (2016). Toda a modelagem matemática do problema, incluindo a cinética, a desativação catalítica, o reator de leito fixo, os equipamentos auxiliares e os parâmetros do processo foram inicialmente baseados nos trabalhos supracitados, tendo como referência o trabalho de KAGYRMANOVA *et al.* (2011), com algumas alterações. Posteriormente, esta modelagem matemática foi adaptada utilizando a mudança de variáveis proposta na Seção III.4.

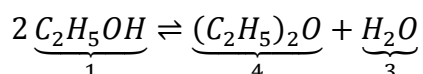
## III.1 Modelagem Cinética

Foram considerados dez componentes no meio reacional, a partir dos quais foram estipuladas oito reações reversíveis passíveis de ocorrer no sistema, apresentadas a seguir. Os números dispostos abaixo de cada composto representa um índice estipulado de modo a facilitar a referência.

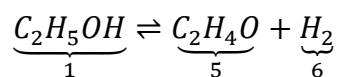
### a. Desidratação intramolecular do etanol



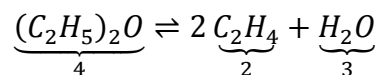
### b. Desidratação intermolecular do etanol



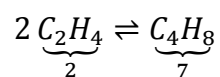
c. Desidrogenação do etanol



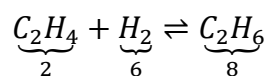
d. Desidratação do etoxietano



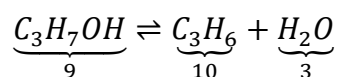
e. Dimerização do eteno



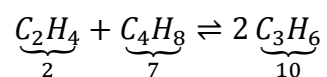
f. Hidrogenação do eteno



g. Desidratação do propanol



h. Metátese entre eteno e buteno



A Tabela 3.1 contém as informações resumidas das espécies consideradas e suas respectivas referências numéricas.



Tabela 3.1: Espécies químicas consideradas no sistema reacional.

Espécie $i$	Nomenclatura	Estrutura
1	Etanol	$C_2H_5OH$
2	Eteno	$C_2H_4$
3	Água	$H_2O$
4	Éter Etílico	$(C_2H_5)_2O$
5	Acetaldeído	$C_2H_4O$
6	Hidrogênio	$H_2$
7	Butenos	$C_4H_8$
8	Etano	$C_2H_6$
9	Propanol	$C_3H_7OH$
10	Propeno	$C_3H_6$

Essas três últimas reações não foram consideradas nos trabalhos anteriores, mas mostraram ter contribuições significativas no processo ao se observar os dados industriais. Em casos em que há a possibilidade de existência de isômeros (como é o caso dos butenos e o propeno), foram utilizadas médias ponderadas das propriedades das respectivas espécies. Para calcular as taxas de cada uma das reações descritas anteriormente, foi aplicada a lei de ação das massas, que de maneira genérica pode ser expressa da seguinte forma:

$$R_j^I = k_{j,D} \left( \prod_{i=1}^{n_D} C_i^{|v_{i,j}|} - \frac{1}{K_j C^0 \Delta v_j} \prod_{i=1}^{n_R} C_i^{|v_{i,j}|} \right) \quad (3.1)$$

em que  $R_j^I$  é a taxa cinética ideal para cada reação  $j$  (variando de 1 a 8),  $k_{j,D}$  é a velocidade específica da reação direta de índice  $j$ ,  $n_D$  é o número de reagentes (na reação direta  $j$ ),  $n_R$  é o número de produtos (na reação reversa  $j$ ),  $C_i$  é a concentração molar de cada espécie (variando de 1 a 10),  $v_{i,j}$  é o coeficiente estequiométrico da espécie  $i$  na reação  $j$ ,  $K_j$  é a constante termodinâmica de equilíbrio químico,  $C^0$  é a concentração molar de referência para o cálculo da constante cinética de equilíbrio (equivalente à concentração do gás ideal na pressão de referência,  $P^0$  (101325 Pa), e na temperatura de referência,  $T^0$  (298,15 K)) e  $\Delta v_j$  representa a variação de mols na reação  $j$ , ou

seja, é a diferença entre a ordem global da reação reversa e a ordem global da reação direta, descrita pela seguinte equação:

$$\Delta v_j = v_{j,R} - v_{j,D} = \sum_{i=1}^{n_R} v_{i,j} - \sum_{i=1}^{n_D} |v_{i,j}| = \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \quad (3.2)$$

Na equação anterior, pode-se definir os somatórios que surgem como as ordens direta (OD) e reversa (OR) de cada reação, como segue:

$$OD = \sum_{i=1}^{n_D} |v_{i,j}| \quad (3.3)$$

$$OR = \sum_{i=1}^{n_R} v_{i,j} \quad (3.4)$$

Dessa forma, foi possível construir a Tabela 3.2, que explicita a diferença de ordem para cada reação considerada.

Tabela 3.2: Cálculos das Ordens de Reação.

Reação j	OD	OR	$\Delta v_j$
1	1	2	1
2	2	2	0
3	1	2	1
4	1	3	2
5	2	1	-1
6	2	1	-1
7	1	2	1
8	2	2	0

A velocidade específica da reação direta pode ser descrita por um modelo do tipo lei de Arrhenius, como segue:

$$k_{j,D} = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho_{cat} k_{0,j,D} T^{v_{j,D}} \left( e^{\frac{-E_{a,j,D}}{RT}} \right) \quad (3.5)$$

em que  $\varepsilon$  é a fração volumétrica de vazios para o leito catalítico,  $\rho_{cat}$  é a massa específica do catalisador,  $k_{0,j,D}$  é o fator pré-exponencial,  $v_{j,D}$  é a ordem global da reação  $j$  direta,  $E_{a,j,D}$  é a energia de ativação da reação  $j$  direta,  $R$  é constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura do sistema.

Vale ressaltar que o termo  $(1 - \varepsilon)\rho_{cat}$  foi incluído para que fosse possível obter a taxa cinética por unidade de volume do leito catalítico, enquanto a divisão pela porosidade do leito ( $\varepsilon$ ) garante que a taxa obtida seja por unidade de volume do gás.

Essa adaptação do modelo de Arrhenius está de acordo com a equação da continuidade molar escrita em termos da velocidade intersticial, que corresponde à velocidade de escoamento do fluido no meio poroso. Como a porosidade é, em geral, uma propriedade isotrópica, a velocidade intersticial se relaciona com a velocidade superficial através da relação:

$$q = \varepsilon v \quad (3.6)$$

onde  $q$  representa a velocidade superficial e  $v$  a velocidade intersticial do fluido.

As constantes de equilíbrio químico para cada reação  $j$  é definida considerando-se o efeito da temperatura, descritas como:

$$\ln K_j = \frac{\Delta H_j^0 - \Delta G_j^0}{RT} - \frac{\Delta H_j^0}{RT} - \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T \Delta C_{p,j}^0 dT + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \Delta C_{p,j}^0 \frac{dT}{T} \quad (3.7)$$

em que  $\Delta H_j^0$  é a variação da entalpia molar de formação padrão da reação  $j$ ,  $\Delta G_j^0$  é a variação da energia de Gibbs molar de formação padrão da reação  $j$  e  $\Delta C_{p,j}^0$  é a variação da calor específico molar da reação  $j$ .

Para calcular a variação da entalpia molar de formação padrão, foi utilizada a seguinte relação para cada reação  $j$ :

$$\Delta H_j^0 = \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \Delta \bar{H}_i^0 \quad (3.8)$$

em que  $\Delta\bar{H}_i^0$  equivale à entalpia molar padrão de formação para cada componente  $i$ .

De forma análoga, a energia livre de Gibbs molar de formação de padrão para cada reação  $j$  é dada por:

$$\Delta G_j^0 = \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \Delta\bar{G}_i^0 \quad (3.9)$$

em que  $\Delta\bar{G}_i^0$  equivale à energia livre de Gibbs molar de formação padrão de cada componente  $i$ .

Finalmente, a variação do calor específico molar de cada reação  $j$  é dada pela relação:

$$\Delta C_{p,j}^0 = \Delta\alpha_j + T\Delta\beta_j + T^2\Delta\gamma_j + T^3\Delta\delta_j \quad (3.10)$$

em que  $\Delta\alpha_j, \Delta\beta_j, \Delta\gamma_j$  e  $\Delta\delta_j$  representam as variações dos respectivos coeficientes de variação da capacidade calorífica com a temperatura na reação  $j$ . Os valores destes coeficientes são constantes e característicos para cada substância, de modo que suas variações dependem dos coeficientes estequiométricos de cada componente  $i$  em cada reação  $j$ :

$$\Delta\alpha_j = \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \alpha_i \quad (3.11)$$

$$\Delta\beta_j = \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \beta_i \quad (3.12)$$

$$\Delta\gamma_j = \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \gamma_i \quad (3.13)$$

$$\Delta\delta_j = \sum_{i=1}^{n_R+n_D} v_{i,j} \delta_i \quad (3.14)$$

em que  $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$  e  $\delta_i$  são as constantes do calor específico molar de cada componente  $i$ .

Embora tenha-se calculado a taxa cinética ideal de cada reação ( $R_j^I$ ), o problema real apresenta certos desvios da idealidade devido a fatores externos. Foram considerados os seguintes fatores:

**a. Efetividade catalítica do leito ( $ef$ )**

A efetividade catalítica é um termo adicional incluído para indicar se, em uma determinada posição do reator, o leito está preenchido de inerte ou de catalisador. Portanto, para o reator considerado foi proposta uma função de efetividade catalítica do leito, definida como uma combinação de funções unidimensionais do tipo tangente hiperbólica (função de regularização).

Os efeitos dos parâmetros da função de efetividade foram estudados no trabalho de DEMUNER (2016), de modo que se obtivesse um perfil na forma de uma onda próxima a um degrau, onde o valor da atividade catalítica é 0 nas regiões preenchidas por inerte e 1 nas regiões preenchidas por catalisador, com uma variação suave entre os valores (evitando problemas de continuidade na atividade catalítica). Segue que:

- *Efetividade do inerte inicial ( $ef^i$ ):*

$$ef^i(z) = \frac{1 + \tanh\left[250\left(\frac{z - L_i}{L}\right)\right]}{2} \quad (3.15)$$

- *Efetividade do inerte final ( $ef^f$ ):*

$$ef^f(z) = 1 - \frac{1 + \tanh\left[250\left(\frac{z - L_f}{L}\right)\right]}{2} \quad (3.16)$$

- *Efetividade catalítica do leito ( $ef$ ):*

$$ef(z) = ef^i(z) ef^f(z) \quad (3.17)$$

em que  $L_i$  indica a posição inicial da camada de catalisador no interior do reator,  $L_f$  indica a posição final da camada de leito catalítico e  $L$  é o

comprimento total do reator, ou seja, representa a posição final da camada de inerte no fim do reator. Assim, pode-se dizer que o comprimento do leito catalítico ( $L_{cat}$ ) é dado por:

$$L_{cat} = L_f - L_i \quad (3.18)$$

Dessa forma, a taxa cinética efetiva pode ser definida como:

$$R_j^E = ef(z) R_j^I \quad (3.19)$$

### **b. Resistência externa à transferência de massa entre as fases fluida e sólida**

O segundo fator de desvio considerado está relacionado com a resistência externa ao transporte de massa entre a fase fluida e a fase sólida. Na modelagem do problema, o sistema é considerado pseudo-homogêneo, embora as reações ocorram na fase fluida e o catalisador esteja na fase sólida. Por este motivo, é necessário um fator de correção pela resistência externa à transferência de massa ( $f_{TM}$ ). Assim, a taxa cinética global ( $R_j^G$ ) é descrita por:

$$R_j^G = f_{TM} R_j^I \quad (3.20)$$

O fator de correção  $f_{TM}$  foi estimado pela seguinte correlação empírica:

$$f_{TM} = \alpha_{TM} \left( \frac{Re_f Sc_f^{2/3}}{\tau_{c,f}} \right)^{\beta_{TM}} \quad (3.21)$$

em que o subscrito  $f$  significa o valor da propriedade na corrente de alimentação (*feed*),  $Re$  é o número de Reynolds da partícula,  $Sc$  é o número de Schmidt,  $\tau_{c,f}$  é o tempo de residência adimensional combinado,  $\alpha_{TM}$  e  $\beta_{TM}$  são parâmetros de ajuste. Esses termos são descritos da seguinte forma:

$$Re_f = \frac{\rho_f v_f d_p}{\mu_f} \quad (3.22)$$

$$Sc_f = \frac{\mu_f}{\rho_f D_{M,f}} \quad (3.23)$$

$$\tau_{c,f} = \frac{\tau_{M,f} \tau_{V,f}}{(\tau_{H,f})^2} \quad (3.24)$$

em que  $\rho_f$  é a massa específica do fluido,  $v_f$  é a velocidade intersticial média mássica do fluido,  $d_p$  é o diâmetro equivalente da partícula catalítica,  $\mu_f$  é a viscosidade dinâmica do fluido,  $D_{M,f}$  é o coeficiente de difusividade mássica do fluido,  $\tau_{M,f}$ ,  $\tau_{V,f}$  e  $\tau_{H,f}$  são, respectivamente, os tempos de residência mássico, volumétrico e hidráulico, definidos por:

$$\tau_{M,f} = \frac{m_{cat}}{\dot{m}_f} \quad (3.25)$$

$$\tau_{V,f} = \frac{L_{cat}}{v_f} \quad (3.26)$$

$$\tau_{H,f} = \frac{D_R}{v_f} \quad (3.27)$$

em que  $m_{cat}$  representa a massa total de catalisador no leito,  $\dot{m}_f$  a taxa mássica total de fluido e  $D_R$  o diâmetro interno do reator. Ademais, a massa total de catalisador pode ser obtida por:

$$m_{cat} = (1 - \varepsilon)\rho_{cat} \frac{\pi(D_R)^2}{4} L_{cat} \quad (3.28)$$

### c. Atividade do catalisador ( $a$ )

O terceiro fator que faz o problema real divergir da idealidade diz respeito à atividade do catalisador. A atividade catalítica é definida como a razão entre a taxa cinética ativa em um dado instante de tempo  $t$  ( $R_j^A$ ) e a taxa cinética ideal ( $R_j^I$ ), que é estipulada para o catalisador virgem, ou seja, quando o mesmo ainda apresenta atividade catalítica plena. Desse modo, pode-se escrever a seguinte relação para a taxa cinética ativa:

$$R_j^A = a(z, t) R_j^I \quad (3.29)$$

A atividade catalítica e o processo de desativação do catalisador são abordados mais detalhadamente na Seção III.3.

Combinando os três efeitos descritos acima, é possível obter uma expressão para a taxa cinética real de cada reação  $j$  ( $R_j$ ), como segue:

$$R_j = ef(z) f_{TM} a(z, t) R_j^I \quad (3.30)$$

Além disso, é possível definir a taxa cinética para um componente  $i$  qualquer ( $r_i$ ), da seguinte forma:

$$r_i = \sum_{i=1}^{NR} v_{i,j} R_i \quad (3.31)$$

em que  $NR$  corresponde ao número de reações químicas consideradas no modelo. No caso deste trabalho, foram utilizadas oito possíveis reações, de modo que  $NR = 8$ .

## III.2 Modelagem do Reator

Conforme previamente mencionado, a modelagem matemática do reator foi baseada nos trabalhos de MAIA (2015) e DEMUNER (2016), de modo a caracterizar o sistema de equações que descrevem o sistema reacional de um reator tubular de leito fixo operando adiabaticamente. As deduções são baseadas em um modelo dinâmico, partindo de equações constitutivas e das equações de conservação de massa, energia e momentum, resultando em um modelo algébrico diferencial parcial não linear.

As principais hipóteses simplificadoras utilizadas na elaboração do modelo estão apresentadas abaixo:

- Modelo unidimensional: considera-se que as variáveis de estado e as propriedades variam apenas na direção axial ( $z$ ), ignorando-se as variações radiais e angulares;



- Modelo pseudo-homogêneo: não se faz distinção entre as fases sólida e gasosa, utilizando-se parâmetros mássicos, térmicos e cinéticos efetivos e globais;
- Operação adiabática;
- Fluxo de difusão mássica, condução térmica e fluxo viscoso de momentum negligenciáveis;
- Dissipação de calor pelas forças viscosas desprezíveis;
- Calor gerado pela difusão mássica é ínfimo;
- Força resistiva do meio poroso dado pela equação de Ergun;
- Gás Ideal;
- Solução Ideal;
- Fluido newtoniano;
- Perfil de velocidade mássica média na direção axial empistonado (velocidade constante em cada seção transversal do reator);
- A fração volumétrica de vazios do leito catalítico ( $\varepsilon$ ) e de inerte é constante e uniforme.

Com base nessas hipóteses simplificadoras, o modelo para o reator catalítico de leito fixo é dado pelas seguintes relações:

- Balanço de Massa Global

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(v C)}{\partial z} = \sum_{i=1}^{NC} r_i \quad (3.32)$$

- Balanço de Massa por Componente

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(v C_i)}{\partial z} = r_i \quad (3.33)$$

- Balanço de Energia

$$\left[ \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \hat{C}_{P,S} + \rho \hat{C}_P \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \rho v \hat{C}_P \frac{\partial T}{\partial z} = \left[ \frac{\partial P}{\partial t} + v \frac{\partial P}{\partial z} \right] + \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j) R_j \quad (3.34)$$

- Balanço de Momentum

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho v \frac{\partial v}{\partial z} = - \frac{\partial P}{\partial z} - F_{RM} + \rho g \quad (3.35)$$

- Equação de Estado

$$P = C R T \quad (3.36)$$

em que  $C$  é a concentração molar total,  $\rho_s$  é a massa específica do leito catalítico,  $\hat{C}_{P,S}$  é o calor específico mássico do leito catalítico,  $\hat{C}_P$  é o calor específico mássico do fluido,  $\Delta H_j$  é a variação da entalpia molar de formação da reação  $j$ ,  $F_{RM}$  é a força resistiva do meio poroso e  $g$  é a aceleração da gravidade.

É importante ressaltar que o índice  $i$  faz referência às espécies (variando de 1 a 10) e o índice  $j$  faz referência ao número da reação (variando de 1 a 8).

Para resolver o sistema de equações, é necessário fornecer 13 condições iniciais, sendo 10 referentes à concentração de cada um dos compostos considerados, além da temperatura do sistema, a pressão total e a velocidade intersticial de alimentação.

**Condições Iniciais ( $\forall z; t = 0$ ):**

$$C_i(z, 0) = C_{i0}(z) \quad (3.37)$$

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

$$P(z, 0) = P_0(z) \quad (3.39)$$

$$v(z, 0) = v_0(z) \quad (3.40)$$

Os fluxos difusivos no sistema são desconsiderados, por esse motivo, a ordem diferencial do sistema é unitária (fluxos de transporte puramente advectivos). Portanto, é necessária apenas uma condição de contorno para cada equação diferencial, sendo essas condições de primeiro tipo (Condições de Dirichlet).

Posteriormente, ao se aplicar a mudança de variáveis proposta na Seção III.4, surge a necessidade de uma condição de contorno adicional de modo a solucionar o problema considerando o deslocamento da fronteira.

### Condições de Contorno ( $z = 0; \forall t$ )

- Balanço de Massa Global

$$v(0, t) = v_f(t) \quad (3.41)$$

- Balanço de Massa por Componente

$$C_i(0, t) = C_{i_f}(t) \quad (3.42)$$

- Balanço de Energia

$$T(0, t) = T_f(t) \quad (3.43)$$

- Balanço de Momentum

$$P(0, t) = P_f(t) \quad (3.44)$$

Finalmente, para complementar o sistema de equações algébrico-diferencial com suas condições iniciais e condições de contorno, são necessárias algumas relações adicionais (equações constitutivas):

- Massa específica do fluido ( $\rho$ ):

$$\rho = C M \quad (3.45)$$

- Massa molar do fluido ( $M$ ):

$$M = \sum_{i=1}^{NC} y_i M_i \quad (3.46)$$

em que  $M_i$  é a massa molar da espécie  $i$  e  $y_i$  é sua respectiva fração molar, descrita abaixo.

- Fração molar da espécie  $i$  ( $y_i$ ):

$$y_i = \frac{C_i}{C} \quad (3.47)$$

- Calor específico mássico do fluido ( $\hat{C}_p$ ):

$$\hat{C}_p = \frac{C_p}{M} \quad (3.48)$$

- Calor específico molar do fluido ( $C_p$ ):

$$C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 \quad (3.49)$$

- Coeficientes do calor específico molar do fluido ( $\alpha, \beta, \gamma$  e  $\delta$ ):

$$\alpha = \sum_{i=1}^{NC} y_i \alpha_i \quad (3.50)$$

$$\beta = \sum_{i=1}^{NC} y_i \beta_i \quad (3.51)$$

$$\gamma = \sum_{i=1}^{NC} y_i \gamma_i \quad (3.52)$$

$$\delta = \sum_{i=1}^{NC} y_i \delta_i \quad (3.53)$$

- Variação da entalpia molar da reação  $j$  ( $\Delta H_j$ ):

$$\Delta H_j = f_{TC} \Delta H_j^I \quad (3.54)$$

- Variação da entalpia molar ideal da reação  $j$  ( $\Delta H_j^I$ ):

$$\Delta H_j^I = \Delta H_j^0 + \int_{T^0}^T \Delta C_{p,j}^0 dT \quad (3.55)$$

- Fator de correção pela resistência externa à transferência de calor ( $f_{TC}$ ):

$$f_{TC} = \alpha_{TC} \left( \frac{Re_f Pr_f^{2/3}}{\tau_{c,f}} \right)^{\beta_{TC}} \quad (3.56)$$

em que  $\alpha_{TC}$  e  $\beta_{TC}$  são parâmetros de ajuste.

- Número adimensional de Prandtl na corrente de alimentação ( $Pr_f$ ):

$$Pr_f = \frac{\mu_f \hat{C}_{p,f}}{k_{H,f}} \quad (3.57)$$

em que  $k_{H,f}$  representa o coeficiente de condutividade térmica do fluido.

- Força resistiva do meio poroso total ( $F_{RM}$ ):

$$F_{RM} = f_{RM}^i F_{RM}^i \left\{ [1 - ef^i(z)] \left( \frac{L_i}{L} \right) + [1 - ef^f(z)] \left( \frac{L - L_f}{L} \right) \right\} + f_{RM}^{cat} F_{RM}^{cat} ef(z) \left( \frac{L_{cat}}{L} \right) \quad (3.58)$$

em que  $f_{RM}^i$  e  $f_{RM}^{cat}$  são parâmetros de ajuste para a força resistiva do meio poroso na camada de inerte e de catalisador, respectivamente, dentro do reator.

- Força resistiva do meio poroso na camada de catalisador ( $F_{RM}^{cat}$ ):

$$F_{RM}^{cat} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \left( \frac{\mu v}{d_p^2} \right) + \frac{7(1 - \varepsilon)}{4\varepsilon} \left( \frac{\rho v^2}{d_p} \right) \quad (3.59)$$

- Força resistiva do meio poroso na camada de inerte ( $F_{RM}^i$ ):

$$F_{RM}^i = 150 \frac{(1 - \varepsilon_i)^2}{\varepsilon_i^2} \left( \frac{\mu v}{d_p^2} \right) + \frac{7}{4} \frac{(1 - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i} \left( \frac{\rho v^2}{d_p} \right) \quad (3.60)$$

em que  $\varepsilon_i$  é a fração volumétrica de vazios na camada de inerte, ou seja, sua porosidade. As equações acima, que descrevem as forças resistivas nas camadas de catalisador e de inerte, são da forma quadrática de Forchheimer, sendo os parâmetros de permeabilidade dados por Ergun (150 e 7/4).

Viscosidade dinâmica do fluido ( $\mu$ ):

$$\mu = \sum_{i=1}^{NC} y_i \mu_i \quad (3.61)$$

em que  $\mu_i$  é a viscosidade dinâmica da espécie  $i$ .

- Coeficiente de difusividade mássica do fluido ( $D_{M,f}$ ):

$$D_{M,f} = D_{0,M} \frac{T_f^{3/2}}{P_f} \quad (3.62)$$

em que  $D_{0,M}$  é o coeficiente de difusão na camada limite laminar.

- Coeficiente de condutividade térmica do fluido ( $k_{H,f}$ ):

$$k_{H,f} = k_{0,H} T_f^{1/2} \quad (3.63)$$

em que  $k_{0,H}$  é o coeficiente de condução na camada limite laminar.

As únicas variáveis que têm seus valores especificados na corrente de alimentação do reator são:

- Taxa Mássica Total:  $\dot{m}_f$
- Temperatura:  $T_f$
- Pressão total:  $P_f$
- Composição:  $y_{i,f}$

Por outro lado, algumas variáveis não são diretamente especificadas na corrente de entrada do reator, tendo seus valores definidos por expressões, como segue:

- Concentração molar total ( $C_f$ ):

$$C_f = \frac{P_f}{R T_f} \quad (3.64)$$

- Concentração molar por componente ( $C_{i,f}$ ):

$$C_{i,f} = y_{i,f} C_f \quad (3.65)$$

- Velocidade superficial ( $q_f$ ):

$$q_f = \frac{4 \dot{m}_f}{\rho_f \pi D_R^2} \quad (3.66)$$

- Velocidade intersticial ( $v_f$ ):

$$v_f = \frac{u_f}{\varepsilon_i} \quad (3.67)$$

### III.3 Modelagem da Desativação Catalítica

O modelo utilizado para descrever a desativação catalítica do reator foi adaptado de DEMUNER (2016). O etanol é considerado como um dos principais precursores da formação de coque no sistema, uma vez que esse se encontra em alta concentração na alimentação e a desativação é mais acentuada no início do leito. Por esse motivo, o modelo depende da concentração de etanol, assim como da concentração das olefinas formadas no processo de desidratação, que segundo o autor também agem como agentes de desativação. Por outro lado, a água tem uma função atenuante no processo de formação de coque, que também é considerada pelo modelo.

O modelo empírico proposto é da forma:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -r_{des} a \quad (3.68)$$

em que  $r_{des}$  é dado por:

$$r_{des} = ef(z) f_{TM} (R_{des,1} + R_{des,2}) \quad (3.69)$$

Tal que:

$$R_{des,1} = \frac{k_{des,1} y_1}{1 + K_{des,W} y_3} \quad (3.70)$$

$$R_{des,2} = \frac{k_{des,2} (y_2 + y_7 + y_{10})}{1 + K_{des,W} y_3} \quad (3.71)$$

em que  $r_{des}$  é a taxa cinética de desativação catalítica,  $R_{des,1}$  é a taxa de desativação devido ao etanol,  $R_{des,2}$  é a taxa de desativação devido às olefinas,  $k_{des,1}$  é a velocidade específica da desativação por etanol,  $k_{des,2}$  é a velocidade específica da desativação por olefinas,  $K_{des,W}$  é a constante de atenuação da água na desativação e  $y_i$  é a fração molar da espécie  $i$ .

As velocidades específicas de desativação e a constante de atenuação são obtidas através das relações abaixo:

$$k_{des,j} = (1 - \varepsilon) \rho_{cat} k_{0des,j} T \exp \left[ \frac{-E_{ades,j}}{RT} \right] \quad (3.72)$$

$$K_{des,W} = (1 - \varepsilon) \rho_{cat} k_{0des,W} \exp \left[ \frac{-\Delta H_{des,W}}{RT} \right] \quad (3.73)$$

em que  $k_{0des,j}$  representa os fatores pré-exponenciais das taxas de desativação,  $E_{ades,j}$  representa as energias de ativação para as taxas de desativação catalítica,  $k_{0des,W}$  é o fator pré-exponencial para a taxa de atenuação da água e  $\Delta H_{des,W}$  é a entalpia de adsorção para a atenuação da água na desativação do catalisador.

De modo a fornecer a condição inicial necessária para a equação do modelo de desativação catalítica proposto, que possui uma derivada de primeira ordem no tempo, foi proposto o seguinte modelo:



$$a(z, 0) = a_0(z) = \frac{1 + \tanh \left[ \kappa \left( \frac{z/L}{\sqrt{(z/L)^2 + 1}} - \left( \frac{L_i}{L} + \lambda \right) \right) \right]}{2} \quad (3.74)$$

em que  $\kappa$  e  $\lambda$  são parâmetros de ajuste do reator. De modo semelhante ao descrito na função da efetividade, o perfil de atividade inicial esperado é na forma de uma onda próxima a um degrau.

Além disso, como os dados experimentais obtidos da planta são referentes a períodos após a partida, já se espera certa perda de atividade catalítica. Devido ao fato de a atividade só ser plena na partida da unidade industrial, é necessário propor um perfil inicial de atividade já considerando a perda esperada no período anterior à coleta de dados.

### III.4 Modelagem nas Variáveis de Fronteira Móvel

#### III.4.1 Mudança de Variáveis Implementada

De modo a abordar a variação espacial da fronteira do sistema, a seguinte mudança de variáveis é proposta e servirá de base para a adaptação do modelo ao problema de fronteira móvel.

Para uma dada variável  $\Psi(z, t)$ , tem-se nas novas variáveis:

$$\Psi(z, t) \rightarrow \Psi(\xi, \eta) \quad (3.75)$$

em que:

$$\xi(z, t) = \frac{z - z_0(t)}{L - z_0(t)} \quad (3.76)$$

$$\eta(z, t) = t \quad (3.77)$$

Com essa proposta, a variável  $\xi$  estará sempre no domínio entre 0 e 1, ou seja:

$$0 \leq \xi \leq 1 \quad (3.78)$$

Calculando as derivadas espacial e temporal da nova variável  $\xi$ , obtemos:

$$\frac{\partial \xi(z, t)}{\partial z} = \frac{1}{L - z_0(\eta)} \quad (3.79)$$

$$\frac{\partial \xi(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{z - z_0(t)}{L - z_0(t)} \right] = \frac{1 - \xi}{z_0(t) - L} \frac{dz_0(t)}{dt} = \frac{1 - \xi}{z_0(\eta) - L} \frac{dz_0(\eta)}{d\eta} \quad (3.80)$$

Assim, é possível determinar  $\frac{\partial \Psi(z, t)}{\partial t}$  e  $\frac{\partial \Psi(z, t)}{\partial z}$ :

$$\frac{\partial \Psi(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial \Psi(\xi, \eta)}{\partial \xi} \frac{\partial \xi(z, t)}{\partial t} + \frac{\partial \Psi(\xi, \eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta(z, t)}{\partial t} \quad (3.81)$$

em que:

$$\frac{\partial \eta(z, t)}{\partial t} = 1 \quad (3.82)$$

Portanto:

$$\frac{\partial \Psi(z, t)}{\partial t} = \frac{1 - \xi}{z_0(\eta) - L} \frac{\partial \Psi(\xi, \eta)}{\partial \xi} \frac{dz_0(\eta)}{d\eta} + \frac{\partial \Psi(\xi, \eta)}{\partial \eta} \quad (3.83)$$

Nota-se que, para o termo de acúmulo, surge uma contribuição advectiva, caracterizada por  $\frac{\partial \Psi(\xi, \eta)}{\partial \xi}$ , e a própria taxa de movimentação da fronteira, isto é,  $\frac{dz_0(\eta)}{d\eta}$ . Isso torna necessária a definição de uma condição de contorno adicional para resolver o problema, o que é abordado mais adiante na Seção III.7.3.

Procedendo de forma análoga para a derivada espacial:

$$\frac{\partial \Psi(z, t)}{\partial z} = \frac{\partial \Psi(\xi, \eta)}{\partial \xi} \frac{\partial \xi(z, t)}{\partial z} + \frac{\partial \Psi(\xi, \eta)}{\partial \eta} \frac{\partial \eta(z, t)}{\partial z} \quad (3.84)$$

em que:

$$\frac{\partial \eta(z, t)}{\partial z} = 0 \quad (3.85)$$

Logo:

$$\frac{\partial \Psi(z, t)}{\partial z} = \frac{1}{L - z_0(t)} \frac{\partial \Psi(\xi, \eta)}{\partial \xi} \quad (3.86)$$

Assim, essa mudança de variáveis pode ser implementada no modelo aplicando-a às equações de conservação de massa, energia e momentum, além da equação da atividade.

#### III.4.2 Adimensionamento e adaptação do Modelo utilizando Fronteira Móvel

A partir do modelo descrito na Seção III.2, é possível obter novas equações adaptando-o ao domínio de variáveis proposto. Primeiramente, foram definidas novas variáveis adimensionais de forma a facilitar os métodos numéricos aplicados. Essa metodologia também permite reduzir o número de parâmetros necessários, bem como a identificação de grupos adimensionais relevantes.

Entretanto, de modo a evitar a inclusão de um número muito elevado de novos símbolos, as alterações foram explicitadas apenas na variável espacial ( $z$ ).

- Balanço de Massa Global

$$\frac{\partial C}{\partial \eta} + \frac{1 - \xi}{z_0(\eta) - L} \frac{dz_0(\eta)}{d\eta} \frac{\partial C}{\partial \xi} + \frac{1}{L - z_0(\eta)} \frac{\partial (v C)}{\partial \xi} = \sum_{i=1}^{NC} r_i \quad (3.87)$$

Pode-se propor um adimensionamento para a variável espacial  $z_0(\eta)$ , em que:

$$y_0(\eta) = \frac{z_0(\eta)}{L} \quad (3.88)$$

De forma que:

$$\frac{\partial C}{\partial \eta} + \frac{\xi - 1}{1 - y_0(\eta)} \frac{dy_0(\eta)}{d\eta} \frac{\partial C}{\partial \xi} + \frac{1}{1 - y_0(\eta)} \frac{\partial \left( \frac{v}{L} C \right)}{\partial \xi} = \sum_{i=1}^{NC} r_i \quad (3.89)$$

- Balanço de Massa por Componente

$$\frac{\partial C_i}{\partial \eta} + \frac{1 - \xi}{z_0(\eta) - L} \frac{dz_0(\eta)}{d\eta} \frac{\partial C_i}{\partial \xi} + \frac{1}{L - z_0(\eta)} \frac{\partial (v C_i)}{\partial \xi} = r_i \quad (3.90)$$

Aplicando o adimensionamento:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \eta} + \frac{\xi - 1}{1 - y_0(\eta)} \frac{dy_0(\eta)}{d\eta} \frac{\partial C_i}{\partial \xi} + \frac{1}{1 - y_0(\eta)} \frac{\partial \left( \frac{v}{L} C_i \right)}{\partial \xi} = r_i \quad (3.91)$$

- Balanço de Energia

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \hat{C}_{P,S} + \rho \hat{C}_P \right] \left( \frac{\partial T}{\partial \eta} + \frac{1 - \xi}{z_0(\eta) - L} \frac{dz_0(\eta)}{d\eta} \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \rho v \hat{C}_P \frac{1}{L - z_0(\eta)} \frac{\partial T}{\partial \xi} \\ & = \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial \eta} + \frac{1 - \xi}{z_0(\eta) - L} \frac{dz_0(\eta)}{d\eta} \frac{\partial P}{\partial \xi} \right) + v \frac{1}{L - z_0(\eta)} \frac{\partial P}{\partial \xi} \right] + \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j) R_j \end{aligned} \quad (3.92)$$

Em termos adimensionais:

$$\begin{aligned} & \left[ \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \hat{C}_{P,S} + \rho \hat{C}_P \right] \left( \frac{\partial T}{\partial \eta} + \frac{\xi - 1}{1 - y_0(\eta)} \frac{dy_0(\eta)}{d\eta} \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \rho \frac{v}{L} \hat{C}_P \frac{1}{1 - y_0(\eta)} \frac{\partial T}{\partial \xi} \\ & = \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial \eta} + \frac{\xi - 1}{1 - y_0(\eta)} \frac{dy_0(\eta)}{d\eta} \frac{\partial P}{\partial \xi} \right) + \frac{v}{L} \frac{1}{1 - y_0(\eta)} \frac{\partial P}{\partial \xi} \right] + \sum_{j=1}^{NR} (-\Delta H_j) R_j \end{aligned} \quad (3.93)$$

- Balanço de Momentum

$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial \eta} + \frac{1 - \xi}{z_0(\eta) - L} \frac{dz_0(\eta)}{d\eta} \frac{\partial v}{\partial \xi} \right) + \rho v \frac{1}{L - z_0(\eta)} \frac{\partial v}{\partial \xi} = - \frac{1}{L - z_0(\eta)} \frac{\partial P}{\partial \xi} - F_{RM} + \rho g \quad (3.94)$$

Adimensionalizando:

$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial \eta} + \frac{\xi - 1}{1 - y_0(\eta)} \frac{dy_0(\eta)}{d\eta} \frac{\partial v}{\partial \xi} \right) + \rho v \frac{1}{1 - y_0(\eta)} \frac{\partial \left( \frac{v}{L} \right)}{\partial \xi} = - \frac{1}{L} \frac{1}{1 - y_0(\eta)} \frac{\partial P}{\partial \xi} - F_{RM} + \rho g \quad (3.95)$$

- Desativação Catalítica

$$\frac{\partial a}{\partial \eta} + \frac{1 - \xi}{z_0(\eta) - L} \frac{dz_0(\eta)}{d\eta} \frac{\partial a}{\partial \xi} = - r_{des} a \quad (3.96)$$

Em termos adimensionais:

$$\frac{\partial a}{\partial \eta} + \frac{\xi - 1}{1 - y_0(\eta)} \frac{dy_0(\eta)}{d\eta} \frac{\partial a}{\partial \xi} = -r_{des} a \quad (3.97)$$

É importante notar que, ao implementar as novas equações obtidas acima no software escolhido para a resolução do sistema de equações diferenciais (*Wolfram Mathematica*), os termos de acúmulo das variáveis de estado são desprezados, exceto para a atividade. Essa simplificação se deve à consideração de um sistema pseudo-estacionário, ou seja, à grande diferença de escala entre a variação temporal da atividade e das demais variáveis consideradas.

Entretanto, vale ressaltar que os termos de variação da posição da fronteira com o tempo não são desconsiderados, sendo esses os principais incrementos ao modelo devido à abordagem por fronteira móvel.

### *III.4.3 Nova Condição de Contorno e Balanço de Coque*

A partir da mudança de variáveis proposta na seção anterior, é possível notar que surgiram novos termos de derivadas espaciais. As equações de balanço de massa, energia e momentum já possuíam derivadas espaciais de suas respectivas variáveis (concentração molar, temperatura e pressão, respectivamente).

Entretanto, esse termo é novo na equação da desativação catalítica, o que faz com que essa passe a requerer também uma condição de contorno. Como a derivada espacial tem ordem igual a um, a equação requer apenas uma condição de contorno de primeiro tipo (Dirichlet), onde o valor da variável independente é conhecido na fronteira.

A estrutura do reator facilita o fornecimento dessa condição, já que a região preenchida com catalisador está entre duas regiões inertes. Como a integração do problema é realizada para todo o leito, pode-se dizer que:

$$a(0, \eta) = a_0(\eta) = 0 \quad (3.98)$$

Note que o valor da nova variável  $\xi$  é nulo quando o valor da variável original é igual ao valor da fronteira no instante de tempo considerado, ou seja:

$$\xi = 0 \quad \therefore \quad z = z_0(t) \quad (3.99)$$

Outra consideração importante é que o grau de liberdade do sistema foi aumentado ao se considerar uma nova variável, relativa à variação temporal da fronteira do leito catalítico. Portanto, para resolver o sistema, é necessário encontrar uma relação para a taxa de variação da fronteira móvel com o tempo. Uma ideia foi utilizar o balanço de coque no sistema para chegar a tal relação. Considera-se que não há entrada ou saída direta de coque, sendo esse apenas formado nos interstícios do catalisador e a causa da desativação do mesmo. Visto que os reagentes e produtos estão na forma de correntes gasosas e o sólido formado está retido nos poros do catalisador, é bastante plausível que esse coque não consiga ser arrastado mecanicamente.

- **Balanço de Coque**

O termo mássico de acúmulo de coque é dado por:

$$\frac{\partial \hat{C}_c(z, t)}{\partial t} = \hat{r}_c(z, t) \quad (3.100)$$

em que  $\hat{C}_c$  é a concentração mássica de coque e  $\hat{r}_c$  é a taxa de formação de coque no sistema.

Multiplicando ambos os termos pela área da seção transversal do leito ( $A$ ) e integrando em  $z$  de  $z_0(t)$  a  $L$ :

$$A \int_{z_0(t)}^L \frac{\partial \hat{C}_c(z, t)}{\partial t} dz = A \int_{z_0(t)}^L \hat{r}_c(z, t) dz \quad (3.101)$$

Aplicando a Regra de Leibniz para o primeiro termo, obtemos:

$$A \int_{z_0(t)}^L \frac{\partial \hat{C}_c(z, t)}{\partial t} dz = A \frac{d}{dt} \left[ \int_{z_0(t)}^L \hat{C}_c(z, t) dz \right] + A \hat{C}_c(z_0(t), t) \frac{dz_0(t)}{dt} - A \hat{C}_c(L, t) \frac{dL}{dt} \quad (3.102)$$

Para o desenvolvimento da equação que rege a movimentação da fronteira do sistema, uma hipótese simplificadora adotada é a de que todo o coque formado no leito apenas se acumula no intervalo  $z_0(0) < z < z_0(t)$ . Essa hipótese não significa dizer que a taxa de formação de coque é nula no intervalo  $z_0(t) < z < L$ , mas sim que, idealmente, todo o coque formado nessa região é transferido para a região anterior a fronteira, isto é,  $z_0(0) < z < z_0(t)$ .

Assim, assumindo a hipótese acima e sabendo que o comprimento do leito ( $L$ ) é invariante no tempo, o que anula o último termo do lado direito da Equação 3.102, tem-se a seguinte igualdade:

$$m_{C,(z_0(t)-L)} = A \int_{z_0(t)}^L \hat{C}_c(z, t) dz = 0 \quad (3.103)$$

em que  $m_{C,(z_0(t)-L)}$  é a massa de coque depositada no intervalo  $z_0(t) < z < L$ .

Logo, a Equação 3.102 torna-se, uma vez que a taxa de variação da massa de coque é nula:

$$A \hat{C}_c(z_0(t), t) \frac{dz_0(t)}{dt} = A \int_{z_0(t)}^L \hat{r}_c(z, t) dz \quad (3.104)$$

Adicionalmente, assumindo que toda a massa de coque formada no intervalo  $z_0(0) < z < z_0(t)$  segue uma distribuição uniforme no interior do domínio, então:

$$\hat{C}_c(z, t) = \hat{C}_c(t) \quad (3.105)$$

pois a distribuição é uniforme.

Assim, o valor médio da concentração de coque no intervalo  $z_0(0) < z < z_0(t)$  é dado por:

$$\bar{C}_c(t) = \frac{A \int_{z_0(0)}^{z_0(t)} \hat{C}_c(z, t) dz}{A \int_{z_0(0)}^{z_0(t)} dz} = \hat{C}_c(t) \quad (3.106)$$

em que  $\bar{C}_c(t)$  é a concentração média de coque no interior da região que ocorre depósito de coque ( $z_0(0) < z < z_0(t)$ ).

Assim, a concentração de coque calculada na fronteira, isto é,  $\hat{C}_c(z_0(t), t)$ , pode ser aproximada por:

$$\hat{C}_c(z_0(t), t) = \hat{C}_c(t) = \bar{C}_c(t) \quad (3.107)$$

Assumindo ainda que a concentração média de coque é invariante no tempo, tem-se:

$$\hat{C}_c(t) = \bar{C}_c(t) \approx cte = \rho_C (1 - \varepsilon) \varepsilon_P \quad (3.108)$$

em que  $\varepsilon_P$  é a fração de poros da partícula catalítica.

A Equação 3.108 admite que a concentração do coque formado é proporcional à massa específica do coque ponderado pelo volume em que o coque está depositado. Para isso, a fração  $(1 - \varepsilon)$  permite obter a fração de volume ocupado pelo sólido, uma vez que a deposição ocorre apenas nessa fase, e a fração  $\varepsilon_P$  representa o volume dos poros na partícula catalítica, permitindo obter o volume efetivo do coque depositado na superfície ativa do catalisador.

Portanto, a Equação 3.105 torna-se:

$$\frac{dz_0(t)}{dt} = \frac{1}{\rho_C (1 - \varepsilon) \varepsilon_P} \int_{z_0(t)}^L \hat{r}_c(z, t) dz \quad (3.109)$$

A taxa de formação de coque se relaciona com a taxa de desativação catalítica da seguinte forma:

$$\hat{r}_c(z, t) = r_{des} \rho_C (1 - \varepsilon) \varepsilon_P \quad (3.110)$$



Assim, a Equação 3.109 pode ser reescrita como:

$$\frac{dz_0(t)}{dt} = \int_{z_0(t)}^L r_{des}(z, t) dz \quad (3.111)$$

Aplicando a mudança de variáveis:

$$y_0 = \frac{z_0}{L} \quad (3.112)$$

$$\tau = \frac{\eta}{v_{ref}/L} \therefore \frac{1}{\eta} = \frac{L}{v_{ref} \tau} \therefore \frac{dz_0}{d\eta} = \frac{L^2}{v_{ref}} \frac{dy_0}{d\tau} \quad (3.113)$$

Chega-se a:

$$\frac{dy_0(t)}{d\tau} = \int_{z_0(t)}^L r_{des} \frac{v_{ref}}{L^2} dz \quad (3.114)$$

em que a taxa de formação de coque adimensional é dada por:

$$r_{des}' = r_{des} \frac{v_{ref}}{L} \quad (3.115)$$

Lembrando também que:

$$\xi = \frac{z(\xi, \eta) - z_0(\eta)}{L - z_0(\eta)} \therefore z = L \xi + z_0(\eta)(1 - \xi) \quad (3.116)$$

Logo:

$$\frac{dz}{d\xi} = L - z_0 = L(1 - y_0) \quad (3.117)$$

Para alterar os limites de integração da integral definida:

$$dz = L(1 - y_0)d\xi \quad (3.118)$$

$$z = z_0 \Rightarrow \xi = 0 \quad (3.119)$$

$$z = L \Rightarrow \xi = 1 \quad (3.120)$$

Assim:

$$\frac{dy_0(t)}{d\tau} = \frac{L(1 - y_0)}{L} \int_0^1 r_{des}' d\xi \quad (3.121)$$

Finalmente, obtém-se a relação:

$$\frac{dy_0(t)}{d\tau} = (1 - y_0) \int_0^1 r_{des}' d\xi \quad (3.122)$$

# Capítulo IV – Resultados e Discussão

## IV.1 Parâmetros do Processo

Alguns parâmetros intrínsecos às condições de processo são necessários para que seja possível simular os resultados desejados. Dentre eles encontram-se valores relativos à geometria e à estrutura do reator, além de dados termodinâmicos.

### IV.1.1 Parâmetros Geométricos e Estruturais

Por questões de confidencialidade industrial, alguns dados estruturais relativos ao reator utilizado para a modelagem computacional do problema são sigilosos e, por esse motivo, não são apresentados nesse trabalho. Dentre os dados sigilosos, estão:

- Comprimento total do reator ( $L$ )
- Posições inicial e final da camada de catalisador ( $L_i, L_f$ )
- Diâmetro interno do reator ( $D_R$ )
- Diâmetro aparente da partícula: ( $d_p$ )
- Massa específica do catalisador: ( $\rho_{cat}$ )
- Porosidade do leito catalítico: ( $\varepsilon$ )
- Porosidade da camada de inerte: ( $\varepsilon_i$ )

Alguns parâmetros adicionais utilizados foram:

- Fator do coeficiente de difusão mássica:  $D_{0,M} = 0,01 \text{ m}^2 \text{ Pa}/(\text{s K}^{3/2})$
- Fator do coeficiente de condução térmica:  $k_{0,H} = 0,25 \text{ W}/(\text{m K}^{3/2})$
- Aceleração da gravidade:  $g = 9,807 \text{ m/s}$
- Constante universal dos gases:  $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$

#### IV.1.2 Parâmetros Termodinâmicos

Os dados da Tabela 4.1 foram obtidos a partir de POLING et al. (2000).

Tabela 4.1 – Parâmetros termodinâmicos considerados.

Parâmetro [Unidade]	Etanol	Eteno	Água	Etoxietano	Etanal	Hidrogênio	Butenos	Etano	Propanol	Propeno
$M_i$ [g/mol]	46,068	28,053	18,015	74,122	44,052	2,016	56,106	39,069	60,095	42,096
$\mu_i$ [Pa/s]	2,013	2,601	2,539	1,665	1,900	1,593	1,823	2,035	2,001	1,988
$\alpha_i$ [J/(mol K)]	9,014	3,806	$3,224 \cdot 10^{-1}$	$2,142 \cdot 10^1$	7,710	$3,474 \cdot 10^1$	5,224	5,409	2,470	3,668
$\beta_i$ [[J/(mol K <sup>2</sup> )]]	$2,141 \cdot 10^{-1}$	$1,566 \cdot 10^{-1}$	$1,924 \cdot 10^{-3}$	$3,359 \cdot 10^{-1}$	$1,820 \cdot 10^{-1}$	$3,067 \cdot 10^{-2}$	$3,046 \cdot 10^{-1}$	$1,781 \cdot 10^{-1}$	$3,325 \cdot 10^{-1}$	$2,360 \cdot 10^{-1}$
$\gamma_i$ [J/(mol K <sup>3</sup> )]	$-8,390 \cdot 10^{-5}$	$-8,348 \cdot 10^{-5}$	$1,055 \cdot 10^{-5}$	$-1,035 \cdot 10^{-4}$	$-1,000 \cdot 10^{-4}$	$-6,418 \cdot 10^{-5}$	$-1,270 \cdot 10^{-4}$	$-6,938 \cdot 10^{-5}$	$-1,855 \cdot 10^{-4}$	$-1,178 \cdot 10^{-4}$
$\delta_i$ [J/(mol K <sup>4</sup> )]	$1,373 \cdot 10^{-9}$	$1,755 \cdot 10^{-9}$	$-3,596 \cdot 10^{-9}$	$-9,357 \cdot 10^{-9}$	$2,380 \cdot 10^{-8}$	$5,753 \cdot 10^{-8}$	$1,310 \cdot 10^{-8}$	$8,713 \cdot 10^{-9}$	$4,296 \cdot 10^{-8}$	$2,275 \cdot 10^{-8}$
$\Delta H_i$ [J/mol]	-234.812	52.403	-241.765	-252.088	-166.244	0	-6.449	-83.820	-255.200	20.767
$\Delta G_i$ [J/mol]	-167.910	68.000	-228.600	-120.700	-129.000	0	66.853	-31.860	-159.810	63.188

## IV.2 Parâmetros do Modelo

Os parâmetros utilizados no modelo foram obtidos através de um processo de estimação de parâmetros abordado em detalhes no trabalho de DEMUNER (2016).

A Tabela 4.2 apresenta os fatores pré-exponenciais e as energias de ativação para cada uma das oito reações consideradas:

Tabela 4.2 – Parâmetros cinéticos estimados.

Parâmetro [Unidade]	Valor Médio
$k_{0,1,D} [m^3 / (kg s K)]$	$1,03245 \times 10^6$
$k_{0,2,D} [m^6 / (kg mol s K^2)]$	$2,55278 \times 10^{-3}$
$k_{0,3,D} [m^3 / (kg s K)]$	1,70723
$k_{0,4,D} [m^3 / (kg s K)]$	$2,01468 \times 10^{-2}$
$k_{0,5,D} [m^6 / (kg mol s K^2)]$	$1,70491 \times 10^{-4}$
$k_{0,6,D} [m^6 / (kg mol s K^2)]$	$5,43213 \times 10^{-1}$
$k_{0,7,D} [m^3 / (kg s K)]$	$1,35491 \times 10^3$
$k_{0,8,D} [m^6 / (kg mol s K^2)]$	$1,45371 \times 10^{-2}$
$E_{a1,D} [J/mol]$	135.631
$E_{a2,D} [J/mol]$	94.681
$E_{a3,D} [J/mol]$	97.071
$E_{a4,D} [J/mol]$	106.098
$E_{a5,D} [J/mol]$	40.240,8
$E_{a6,D} [J/mol]$	89.345,9
$E_{a7,D} [J/mol]$	105.293
$E_{a8,D} [J/mol]$	135.631

Na Tabela 4.3, estão dispostos os parâmetros relativos ao processo de desativação catalítica, ou seja, os fatores pré-exponenciais das taxas de desativação, as energias de ativação para as taxas de desativação catalítica e a entalpia de adsorção para a atenuação da água na desativação do catalisador.

Tabela 4.3 – Parâmetros da cinética de desativação catalítica.

Parâmetro [Unidade]	Valor Médio
$k_{0des,1} [m^3 / (kg s K)]$	$1,35792 \times 10^{-1}$
$k_{0des,2} [m^3 / (kg s K)]$	$2,29182 \times 10^{-1}$
$k_{0des,W} [m^3 / kg]$	1,52779
$E_{ades,1} [J / mol]$	39.504,2
$E_{ades,2} [J / mol]$	85.333,3
$\Delta H_{des,W} [J / mol]$	52.130,8

Finalmente, a Tabela 4.4 traz os valores estimados para alguns parâmetros de ajuste contemplados no modelo, como os parâmetros relativos à condição inicial da atividade no leito, os parâmetros relativos à resistência de transferência de massa e energia oriundos da aproximação de modelo pseudo-homogêneo, e os parâmetros para o cálculo da força resistiva do meio poroso.

Tabela 4.4 – Parâmetros adimensionais de ajuste.

Parâmetro	Valor Médio
$\lambda$	$5,784 \times 10^{-2}$
$\kappa$	105
$\alpha_{TM}$	0,91467
$\beta_{TM}$	-0,528558
$\alpha_{TC}$	0,435278
$\beta_{TC}$	-0,051521
$f_{RM}^i$	8,549
$f_{RM}^{cat}$	1,303

### IV.3 Modelo de Atividade

Nesta seção estão apresentados os resultados referentes ao modelo dinâmico de fronteira móvel que descreve a evolução temporal da atividade catalítica do leito do reator. Os dados apresentados e as condições para a simulação correspondem a um reator mantido em operação por 480 dias. Este período dividido em 24 períodos de 20 dias cada, nos quais os valores das variáveis consideradas foram calculados como a média no intervalo correspondente.

A Figura 4.1 demonstra como a atividade do catalisador se comporta ao longo do reator para cada um dos 24 períodos considerados. O primeiro período corresponde à curva em azul, cuja atividade atinge seu valor máximo (correspondente a 100%, ou a atividade plena do catalisador) antes de todas as demais curvas. O comprimento inicial de aproximadamente 26% da extensão do reator corresponde à seção de inerte previamente discutida. Os períodos subsequentes seguem perfis similares ao primeiro, porém com comprimentos iniciais sem atividade cada vez mais extensos.



Figura 4.1: Perfis axiais de atividade catalítica para os diferentes períodos considerados.

É possível constatar graficamente que a cada período, uma fração maior do início do leito foi desativada completamente. A estrutura das curvas no formato de ondas sucessivas é típica de problemas de fronteira móvel. Em analogia a sistemas descritos na variável temporal com atraso, a desativação catalítica se comporta como se o “tempo morto”, ou o tempo necessário para o início da resposta a uma perturbação, fosse cada vez maior.

Uma observação interessante é que, como o etanol foi considerado o principal precursor da formação de coque e este entra no reator como um reagente, a desativação é mais acentuada nas porções iniciais do leito. Caso este efeito estivesse majoritariamente associado a um produto da reação, observaria-se as ondas de desativação deslocando-se no sentido inverso, com efeito mais acentuado nas porções terminais do leito.

A Figura 4.2 permite uma interpretação mais direta da fração de leito que sofreu desativação em um determinado período considerado. Os pontos apresentados correspondem à razão entre a fronteira móvel de atividade e o comprimento do leito catalítico ( $y_0$ ) para cada um dos 24 períodos.

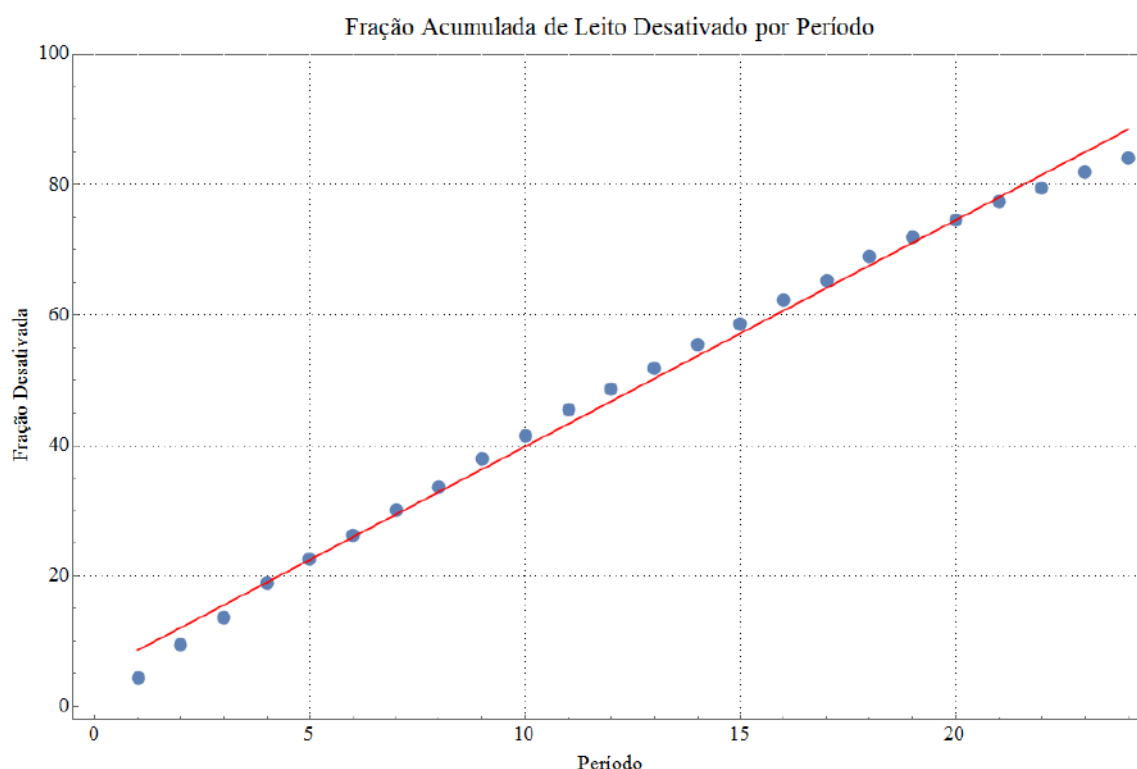


Figura 4.2: Desenvolvimento cumulativo do processo de desativação catalítica do leito.



Apesar dos pontos apresentarem uma distribuição curvilínea, esta curva tem baixa excentricidade e pode ser satisfatoriamente aproximada por uma reta, apresentada em vermelho. Esta reta foi obtida através do método de regressão linear dos mínimos quadrados, o qual forneceu um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9935.

Mantidas as condições operacionais, a distribuição destes pontos deve manter-se aproximadamente inalterada. Em outras palavras, essa aproximação poderia ser utilizada de forma rotineira na planta para auxiliar no acompanhamento da fração de leito que já foi desativada, ajudando na programação de paradas do reator e processos de recuperação do catalisador. Como exemplo, pode-se observar que após o decorrer de 10 períodos, ou 200 dias, o leito já perdeu cerca de 40% de sua atividade catalítica.

#### IV.4 Perfil de Temperatura

Além da atividade catalítica, um resultado interessante de ser analisado é a capacidade de predição da distribuição de temperaturas no interior do reator. A Figura 4.3 apresenta um gráfico gerado a partir dos resultados obtidos com o modelo para o primeiro dos 24 períodos considerados, bem como os dados experimentais medidos no reator industrial. Os demais períodos demonstraram perfis semelhantes, de forma que, por simplificação visual, a comparação com os dados experimentais foi feita apenas com o primeiro período como exemplo.

O primeiro ponto experimental corresponde ao valor da temperatura na entrada do reator, valor que foi utilizado como condição inicial do problema. Os demais pontos foram obtidos através de termopares instalados em posições específicas do reator. O segundo ponto, por exemplo, corresponde à fronteira entre o inerte que preenche a porção inicial do reator e o leito catalítico. Isso explica a pequena queda de temperatura entre os dois primeiros valores medidos, já que nesta parte não ocorre reação, sendo as perdas térmicas relacionadas à expansão dos reagentes nos interstícios do preenchimento inerte.

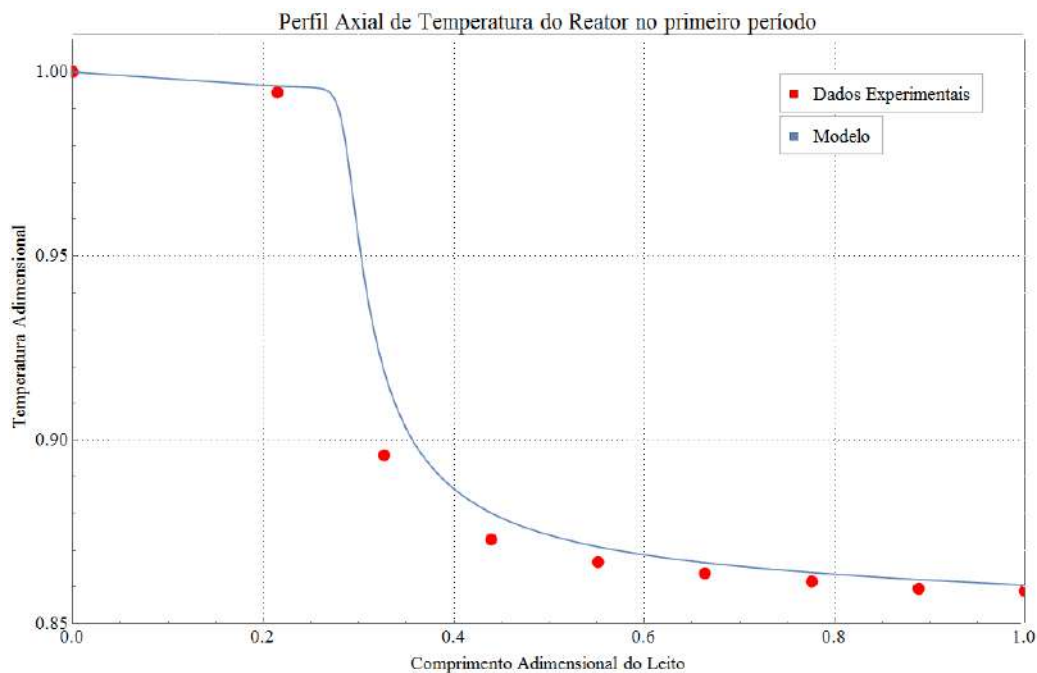


Figura 4.3: Perfil axial de temperatura e comparação com dados obtidos da planta industrial para o primeiro período de operação.

É possível notar que o modelo descreve bem o comportamento da temperatura ao longo do comprimento do reator, embora os valores estejam um pouco defasados em relação aos dados experimentais. Um dos motivos para esta discrepância é a utilização dos parâmetros do modelo anterior, que não contemplava a metodologia de fronteira móvel. Uma nova etapa de estimação de parâmetros seria fundamental para a perfeita adequação do modelo ao problema real.

Um segundo motivo para a diferença observada entre os dados experimentais do reator e os valores obtidos pelo modelo é o fato de os dados coletados corresponderem a valores médios dos 20 dias correspondentes. Isso significa que, para o primeiro período, os dados de temperatura do reator correspondem à temperatura média de operação nesses 20 dias, enquanto a integração numérica leva em consideração o período como um todo. Ao término do primeiro período de operação, o efeito de desativação catalítica já é considerável.

Para efeitos comparativos, foram gerados gráficos semelhantes ao anterior, porém considerando um período de menor duração. A Figura 4.4 apresenta o perfil correspondente a um período com a metade da duração do período original, ou seja, 10 dias. Já figura 5.5, apresenta o perfil relativo a um

período correspondente a 1% do período original, o que corresponde a 4,8 horas, ou 4 horas e 48 minutos.

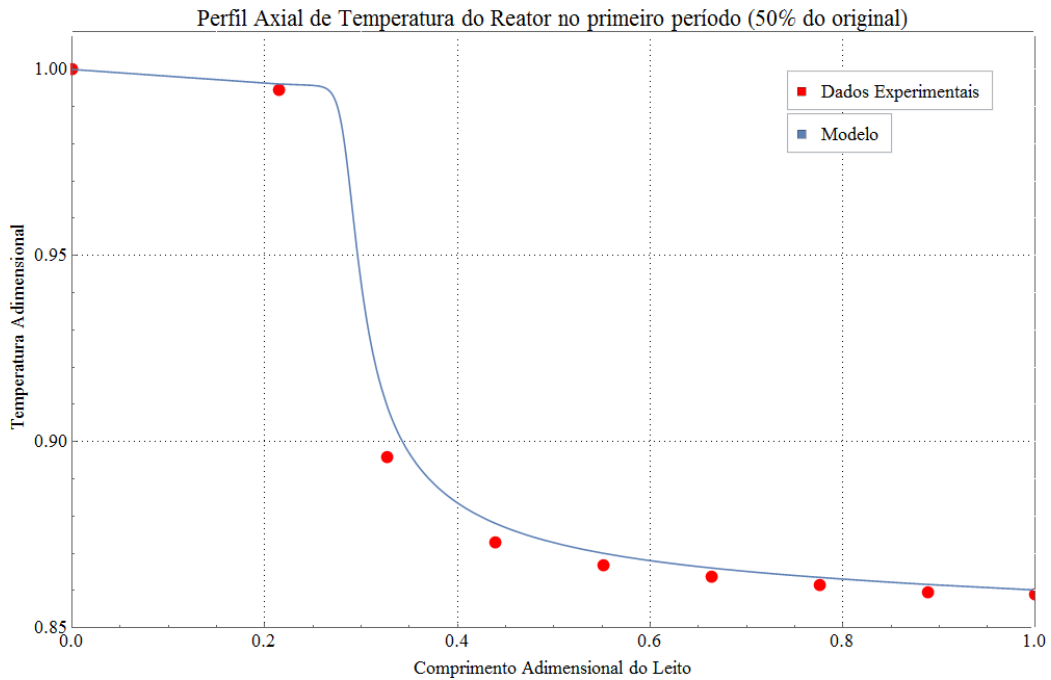


Figura 4.4: Perfil axial de temperatura e comparação com dados obtidos da planta industrial para o primeiro período de operação, considerando um período com metade da duração original.

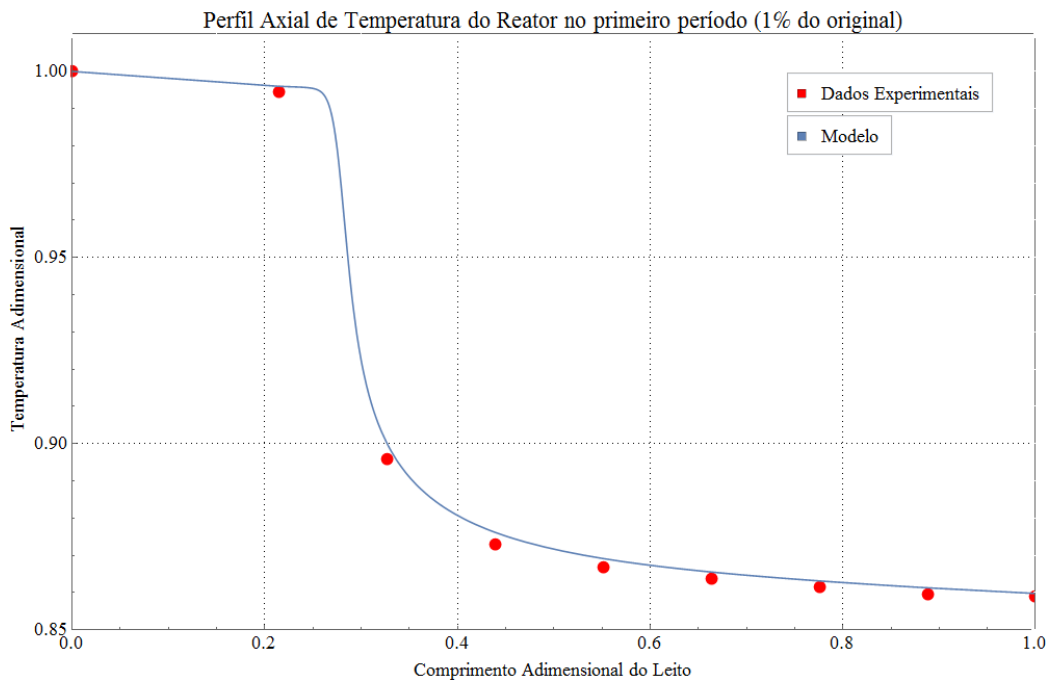


Figura 4.5: Perfil axial de temperatura e comparação com dados obtidos da planta industrial para o primeiro período de operação, considerando um período 1% da duração original.

De modo a facilitar a comparação entre os resultados anteriores, a Figura 4.6 traz a sobreposição dos três perfis anteriores, assim como os dados experimentais.

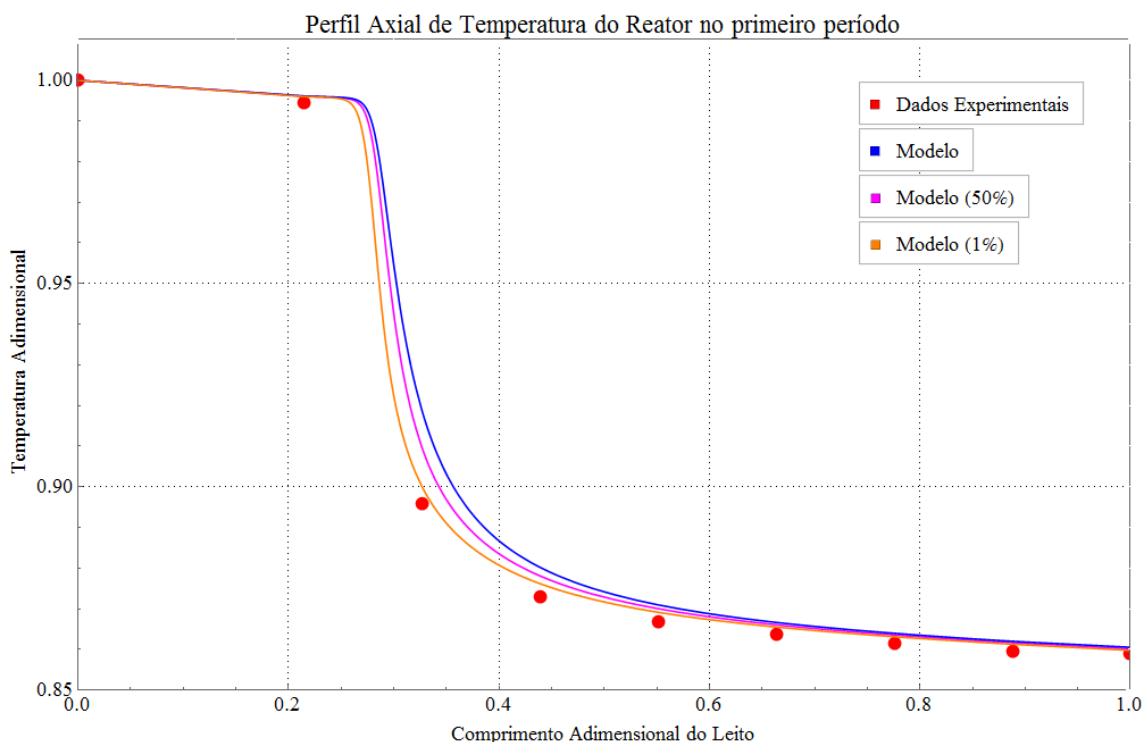


Figura 4.6: Comparação entre os três perfis de temperatura gerados anteriormente para o primeiro período e comparação com dados obtidos da planta industrial.

Vale ressaltar que a temperatura é um fator crucial no perfil de atividade catalítica do leito, sendo que o aumento desta favorece a formação de coque nos interstícios do catalisador. Desta forma, como os valores de temperatura do modelo estão acima dos valores obtidos experimentalmente, é de se esperar que a desativação catalítica também seja superior àquela apresentada anteriormente.

Na Figura 4.7 é possível analisar a variação temporal do perfil de temperatura para os 24 períodos de operação do reator. Como a temperatura da corrente de alimentação não é a mesma para todos os períodos, os valores foram normalizados utilizando a temperatura média de alimentação em cada período, de modo que se pudesse comparar os perfis de temperatura de forma mais eficaz.

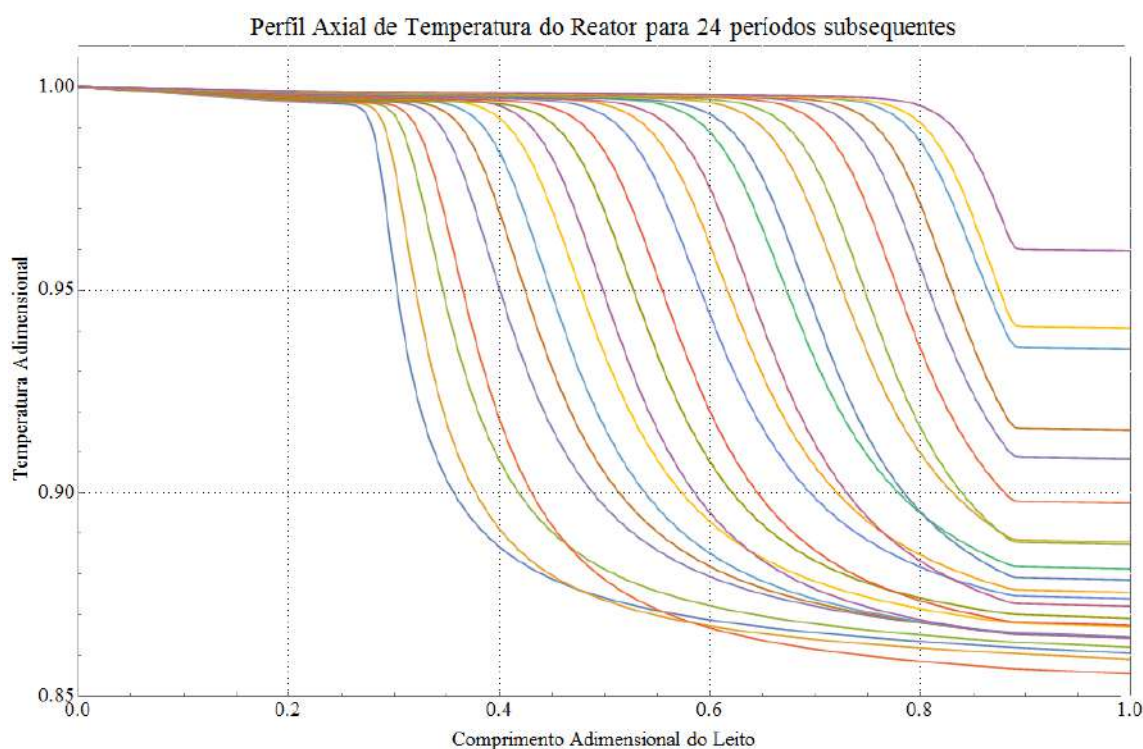


Figura 4.7: Perfis axiais de temperatura normalizados para os diferentes períodos considerados.

À medida que o tempo passa e a desativação do leito catalítico avança, o etanol deixa de ser convertido nas frações iniciais do reator. Devido ao fato de a reação correspondente à desidratação do etanol ser endotérmica, e esta ser a principal reação do sistema, a queda de temperatura em períodos subsequentes começa a cada período em uma posição axial mais distante da entrada do reator. Por esse motivo, é possível observar que a queda de temperatura é muito menor para os períodos finais, pois a fração de reagentes que é transformada em produtos diminui consideravelmente devido ao curto tempo de contato com leito ainda ativo.

Nota-se ainda que, qualitativamente, os perfis de temperatura obtidos estão em concordância com os perfis de atividade apresentados anteriormente. Para cada período, o ponto onde a temperatura interna no reator começa a ser reduzida, que corresponde ao ponto onde as reações começam a ocorrer, é deslocado axialmente em relação ao período anterior. Da mesma forma, o ponto onde reator começa a apresentar atividade catalítica também desloca-se espacialmente à medida que se avança para períodos subsequentes.

## IV.5 Perfis de Concentração

Outra análise que pode ser feita a partir do modelo gerado e tem grande significância no sistema é como a concentração de reagentes e produtos variam no reator em cada período.

A Figura 4.8 apresenta os dados obtidos pelo modelo para a concentração de etanol, que é o principal reagente do processo.

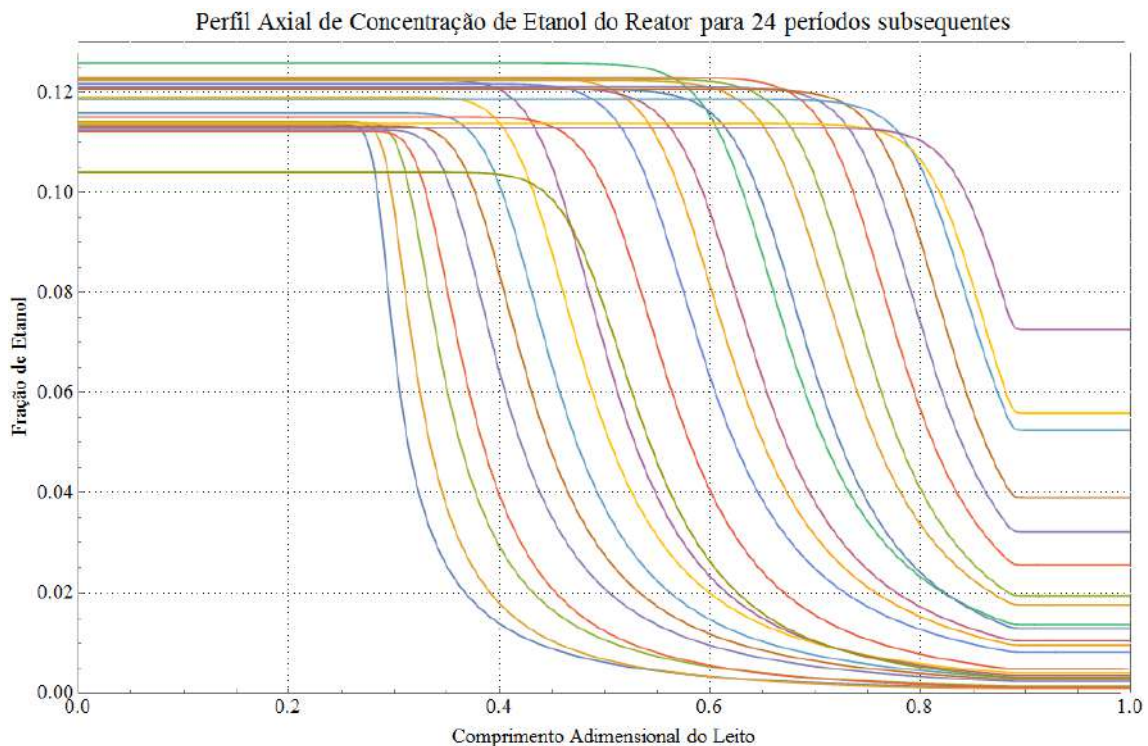


Figura 4.8: Perfis axiais de concentração de etanol para os diferentes períodos considerados.

Como é possível observar, assim como no caso da temperatura, a concentração média de etanol na corrente de alimentação varia de acordo com o período considerado. De modo a avaliar os perfis qualitativamente sem a influência dessa diferença inicial, os valores foram normalizados pela concentração média de alimentação de cada período e estão apresentados na Figura 4.9.

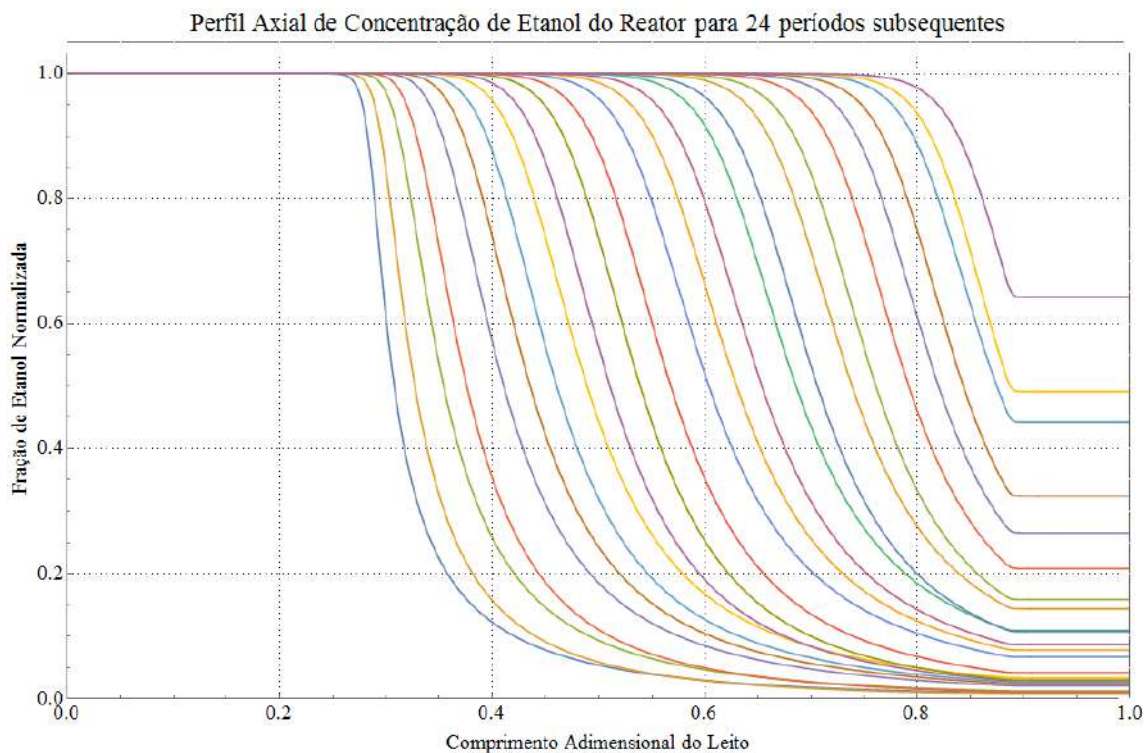


Figura 4.9: Perfis axiais de concentração de etanol normalizados para os diferentes períodos considerados.

É possível perceber que os perfis de concentração de etanol em cada período são bastante semelhantes àqueles observados para a temperatura. Como a queda de temperatura está diretamente associada à característica endotérmica do sistema de reações, era de se esperar que a cada período o deslocamento axial do ponto em que a temperatura começa a ser reduzida coincidissem com o ponto onde o etanol começa a ser consumido.

A Figura 4.10 apresenta os perfis de concentração gerados para o eteno, que é o produto de interesse do processo. Vale ressaltar que, como a concentração inicial de eteno é nula em qualquer que seja o período considerado, a normalização não é tão fundamental para efeitos comparativos nesse caso. Entretanto, é possível utilizar a concentração de saída como referencial para se obter os perfis com menor influência de fatores externos como a temperatura e a concentração inicial de etanol. Esses dados estão expostos na Figura 4.11.

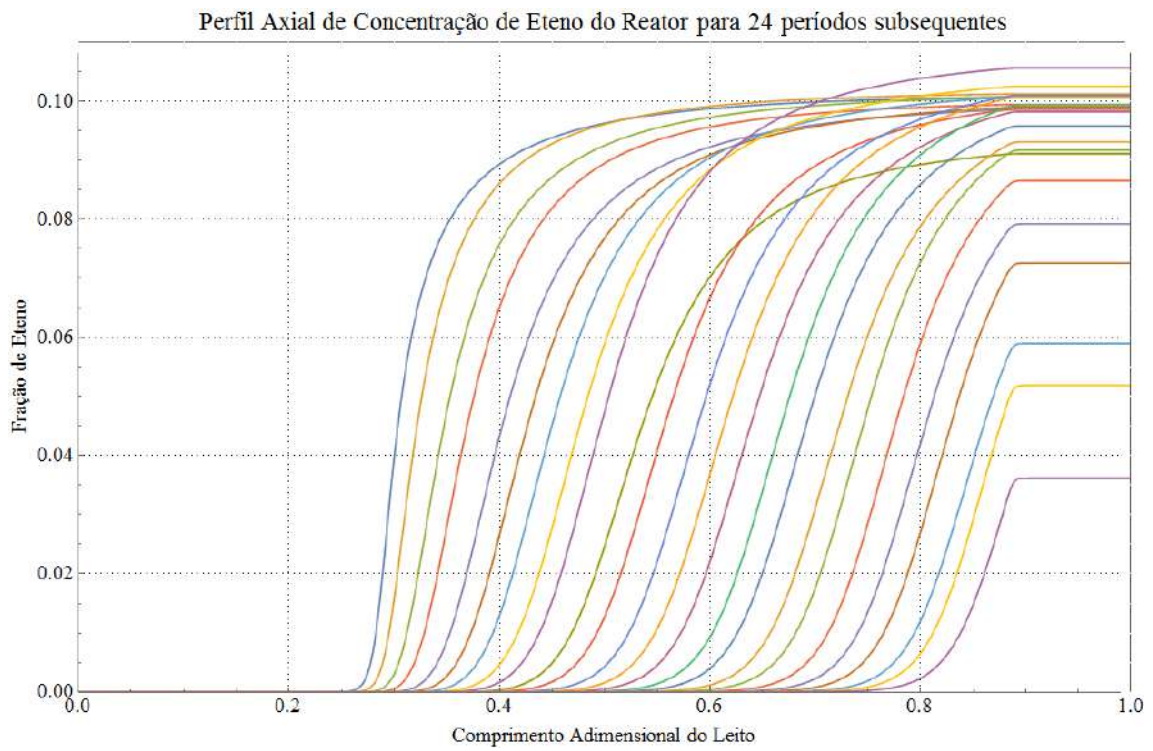


Figura 4.10: Perfis axiais de concentração de eteno para os diferentes períodos considerados.

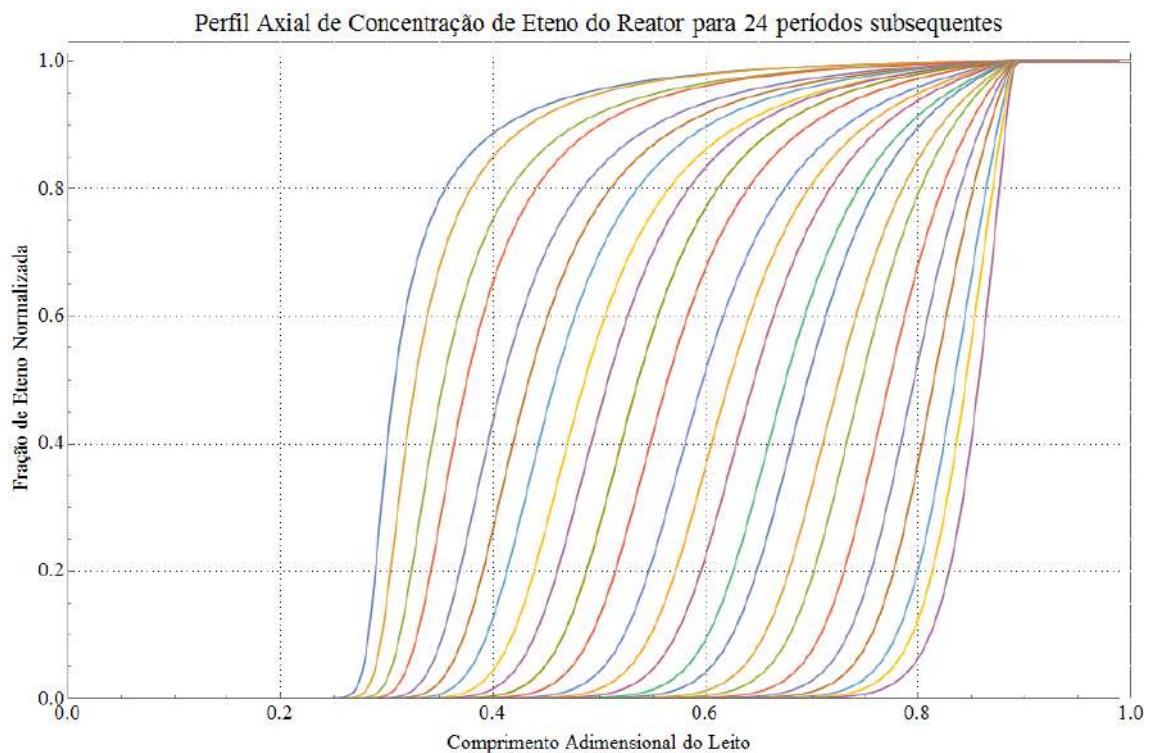


Figura 4.11: Perfis axiais de concentração de eteno normalizados para os diferentes períodos considerados.



É possível notar que os perfis de concentração de eteno são bastante similares aos perfis de atividade catalítica exibidos na Figura 4.1, exceto pela queda final de atividade relativa à região de inerte após o leito catalítico. Em outras palavras, a formação de produtos no interior do reator pode ser diretamente relacionada à atividade do catalisador presente no leito. Percebe-se ainda que a normalização efetuada na Figura 4.11 utilizando a concentração de eteno na saída do reator elimina as sobreposições das curvas observadas na Figura 4.10.

Além disso, os perfis de concentração de eteno são inversamente proporcionais aos perfis de concentração do etanol. Como a proporção estequiométrica entre o etanol e o eteno na reação de desidratação intramolecular do etanol é 1:1, a taxa de consumo de etanol deve ser de fato similar à taxa de formação de eteno, já que esta é a principal reação do sistema. A outra rota de formação de eteno considerada no sistema é por meio da desidratação do etoxietano, que por sua vez é formado também a partir do etanol, na reação de desidratação intermolecular.

# Capítulo V – Conclusões

## V.1 Dos Resultados Obtidos

Nesta monografia, foi apresentada uma metodologia para a adaptação de modelos de descrição da desativação catalítica para reatores de leito fixo, através da estratégia de fronteira móvel. O modelo foi aplicado e comparado com dados industriais de um reator de desidratação do etanol para a produção de eteno.

A mudança de variáveis proposta invariavelmente faz surgir um termo de variação espacial da atividade na modelagem da desativação catalítica, o que demanda a adição de uma condição de contorno para possibilitar a resolução do problema. Além disso, a fronteira de atividade passa a ser uma variável dependente que varia no tempo. Por este motivo, é necessária também a adição de uma equação que descreva a variação temporal da fronteira, o que foi feito através da proposição do balanço de coque no sistema.

A estratégia se mostrou eficaz em descrever os perfis esperados para a atividade no interior do reator no decorrer do tempo, uma vez que esta adequasse à fenomenologia intrínseca ao problema. O modelo leva em consideração a contribuição do etanol e das olefinas como precursores na formação de coque, assim como o efeito atenuante da água na forma de vapor.

A aplicação da metodologia foi desenvolvida no software de simulação *Wolfram Mathematica*, gerando perfis compatíveis com os dados experimentais obtidos de uma planta industrial. Além do perfil de atividade, foram estudados qualitativamente os perfis de temperatura, concentração de etanol e concentração de eteno ao longo do reator, verificando-se que esses se correlacionam de forma coerente.

## V.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

A partir do trabalho apresentado, sugerem-se algumas sugestões para trabalhos futuros a fim de complementar a metodologia desenvolvida e consolidar os resultados obtidos. Dentre elas, estão:

- ✓ **Aplicação da metodologia a outros problemas similares, a fim de verificar a adequação da mesma na resolução de problemas de desativação catalítica:** devido ao tempo limitado de projeto, a metodologia foi aplicada apenas ao problema industrial da desativação catalítica de um reator de leito fixo para a desidratação intramolecular do etanol. Este problema, por utilizar dados reais de uma planta industrial, é bastante complexo e possui uma carga de variáveis, reações e informações bastante elevada. Uma sugestão seria aplicar a mesma abordagem primeiramente em um problema bem simples, introdutório, apenas de modo a descrever com clareza o modelo. Posteriormente, um problema de grau de complexidade intermediário, levando mais algumas informações e variáveis em consideração. Dessa forma, o entendimento do modelo se tornaria mais intuitivo e didático.
  
- ✓ **Estimar os parâmetros cinéticos levando em consideração o deslocamento da interface entre a porção desativada de catalisador e a porção ativa:** como mencionado anteriormente, a etapa de estimação de parâmetros é fundamental para a boa adequação do modelo aos dados experimentais. Esta etapa, no entanto, foge ao escopo deste trabalho e poderia ser realizada em futuros projetos.
  
- ✓ **Estudar um método de resolução numérica do sistema algébrico integro-diferencial de forma simultânea:** por limitação numérica do ambiente computacional utilizado para a resolução do problema, a integral presente na equação de balanço de coque foi aproximada utilizando a resolução do modelo anterior, que não levava em conta as variáveis de fronteira móvel. Esta integral foi calculada em cada um dos 24 períodos considerados e então implementada para resolver o problema. Entretanto, idealmente, a mesma deveria ser resolvida de forma conjunta às demais

equações diferenciais do sistema, já que ela é parte íntegra da resolução do problema. Estudar um método de resolução deste problema seria uma grande adição aos resultados propostos neste trabalho.

- ✓ **Realizar uma análise estatística dos resultados obtidos:** de modo a validar numericamente os resultados, seria interessante estudar os desvios dos resultados gerados pelo modelo em relação aos dados experimentais obtidos diretamente do reator catalítico. Uma análise aprofundada de erros de truncamento, erros de arredondamento e erros herdados associados à resolução numérica do problema ajudaria a avaliar quantitativamente o método desenvolvido.

# Referências Bibliográficas

BARTHOLOMEW, C. H., 2001, "Mechanisms of catalyst deactivation", Applied Catalysis A: General, v. 212, n. 1 – 2, pp. 17 – 60. Catalyst Deactivation.

BELL, I. H., QUOILIN, S., GEORGES, E., BRAUN, J. E., GROLL, E. A., HORTON, W. T., LEMORT, V., 2015, "A generalized moving-boundary algorithm to predict the heat transfer rate of counterflow heat exchangers for any phase configuration", Applied Thermal Engineering, v. 79, pp. 192 – 201.

BISCAIA JR., E. C., 1980, "Análise das Características Operacionais de Reatores Multitubulares Catalíticos de Leito Fixo". Tese de Doutorado em Engenharia Química, UFRJ.

BISCHOFF, K. B., 1963, "Accuracy of the pseudo steady state approximation for moving boundary diffusion problems", Chemical Engineering Science, v. 18, pp. 711 – 713.

BOYCE, W. E., DIPRIMA, R. C., Equações Diferenciais Elementares e Problemas de Valores de Contorno, 5<sup>o</sup> edição, LTC, Rio de Janeiro-RJ, 1994.

BRENT, A. D., VOLLER, V. R., REID, K. J., 1988, "Enthalpy-porosity technique for modeling convection-diffusion phase change: application to the melting of a pure metal", Numerical Heat Transfer, v. 13(3), pp. 297 – 318.

DEMUNER, R. B., 2016, Modelagem da Desativação Catalítica no Processo de Desidratação do Bioetanol. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

GAYUBO, A. G., AGUAYO, A. T., TARRIO, A. M., et al., 2001, "Kinetic Modelling for Deactivation by Coke Deposition of a HZSM-5 Zeolite Catalyst in the Transformation of Aqueous Ethanol into Hydrocarbons". In: Catalyst Deactivation, v. 139, pp. 455 – 462.

HILL, C. G. Jr., An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design, John Wiley & Sons, New York, 1977.

INCROPERA, F. P., DEWITT, D. P., Fundamentals of Heat and Mass Transfer, 4th ed. New York: John Wiley and Sons, 1996.

KAGYRMANOVA, A., CHUMACHENKO, V., KOROTKIKH, V., et al., 2011, "Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation", Chemical Engineering Journal, v. 176-177 (dez.), pp. 188 – 194.

LESSER, D, MESTL, G., TUREK, T., 2017, "Modeling the dynamic behavior of industrial fixed bed reactors for the manufacture of maleic anhydride", Chemical Engineering Science.

LI, Y., ZHANG, C., LIU, Y., TANG, S., et al., 2017, "Coke formation on the surface of Ni/HZSM-5 and Ni-Cu/HZSM-5 catalysts during bio-oil hydrodeoxygenation, Fuel, v. 189, pp. 23 – 31.

MAIA, J. G. S. S., 2015, Modelagem e Simulação do Processo de Desidratação do Etanol a Eteno. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MBAYE, M., BILGEN, E., 2001, "Phase change process by natural convection-diffusion in rectangular closures", Heat and Mass Transfer, v. 37, pp. 35 – 42.

MORSCHBACKER, A. Bio-ethanol based ethylene. Pol. Rev., v. 49, n. 2, p. 79 – 84, 2009.

NOVAES, L. R., PACHECO, M. E., SALIM, V. M. M., RESENDE, N. S., 2017, "Accelerated deactivation studies of hydrotreating catalysts in pilot unit", Applied Catalysis A: General.

PARK, H., YUN, S. Y., KIM, T. Y., et al., 2015, "Kinetics of the dehydration of glycerol over acid catalysts with an investigation of deactivation mechanism by coke", Applied Catalysis B: Environmental, v. 176, pp. 1 – 10.

POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., O'CONNELL, J. P., 2000, The Properties of Gases and Liquids. 5 ed. New York, McGraw-Hill.

SCHMAL, M., Cinética e Reatores: aplicação na engenharia química: teoria e exercícios. 2 ed. Rio de Janeiro, Synergia, 2013.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007.

SZEKELY, J., EVANS, J. W., 1970, "A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary", Chemical Engineering Science, v. 25, pp. 1091 – 1107.

ZHENG, M., LIU, F., LIU, Q., BURRAGE, K., SIMPSON, M. J., 2017, "Numerical solution of the time fractional reaction–diffusion equation with a moving boundary", Journal of Computational Physics, v. 338, pp. 493 – 510.