

Artigo

Avaliação da Permeabilidade de um Leito Catalítico de Paládio Disperso sobre Alumina para Hidrogenação Seletiva de MAPD em um Reator *trickle-bed* de uma Planta Petroquímica

Quadro, E. B.;* Guarieiro, L. L. N.

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (4), 1130-1151. Data de publicação na Web: 29 de julho de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

Evaluation of the Permeability of a Catalytic Bed of Palladium Dispersed on Alumina for the Selective Hydrogenation of MAPD in a trickle-bed Reactor from a Petrochemical Plant

Abstract: In the modeling of catalytic fixed bed reactors, for example, where the reaction mixture flows in liquid phase, the mass transport effects, time and energy are not properly represented if not considering the effects of the porous medium. The Reynolds number range to which to apply these models is limited, despite the existence of correlations to describe the dynamics of fluids in porous media (Darcy), and to predict permeability. Furthermore, there is dependence on various other parameters (particle size, porosity, fluid properties, etc.). In this context, this research aimed to experimentally determine the correlation between the permeability of a catalyst bed currently used in a trickle-bed reactor for selective hydrogenation of Methyl Acetylene and Propadiene (MAPD) in a petrochemical plant and the superficial velocity of the fluid in the porous medium in addition the porosity of the bed and its bulk density. The laboratory method used demineralized water percolating by a catalyst bed arranged in a glass tube partially immersed in a tub with water. Flow known water and hydraulic gradient (pressure difference) associated with the geometric characteristics of the bed allowed to obtain the information necessary for this study results suggest that the permeability is not invariant with the Reynolds number, revealing that the flow in porous media, the Reynolds number range investigated, is not darciniano. For the analysis system has been proposed a quadratic relation between the permeability and superficial velocity of the fluid. The values obtained in our laboratory for porosity (0,343) and bulk density of the bed (647.7 kg / m³) are close to the values expected by the manufacturer of the catalyst.

Keywords: Permeability; MAPD hydrogenation; media porous; Darcy's equation.

Resumo

Na modelagem de reatores catalíticos de leito fixo, por exemplo, por onde escoo a mistura reacional em fase líquida, os efeitos de transporte de massa, momento e energia não são adequadamente representados, se não forem considerados os efeitos do meio poroso. A faixa de número de Reynolds para a qual se pode aplicar estes modelos é limitada, apesar da existência de correlações para descrever a dinâmica de fluidos em meios porosos (equação de Darcy) e para predição da sua permeabilidade. Além disso, existe a dependência de diversos outros parâmetros (formato da partícula, porosidade, propriedades do fluido etc). Neste contexto, esta investigação teve como objetivo determinar experimentalmente a correlação entre a permeabilidade de um leito catalítico atualmente utilizado num reator *trickle-bed* para hidrogenação seletiva de Metil Acetileno e Propadieno (MAPD) em uma planta petroquímica e a velocidade superficial do fluido neste meio poroso, além da porosidade deste leito e da sua densidade *bulk*. O método laboratorial utilizou água desmineralizada percolando por um leito catalítico disposto num tubo de vidro parcialmente imerso em uma cuba com água. A vazão conhecida de água e o gradiente hidráulico (diferença de pressão), associado às características geométricas do leito, permitiram obter as informações necessárias para este estudo. Os resultados sugerem que a permeabilidade não é invariante com o número de Reynolds, evidenciando que o escoamento no meio poroso, na faixa de número de Reynolds investigada, não é darciniano. Para o sistema em análise, foi proposta uma relação quadrática entre a permeabilidade e a velocidade superficial do fluido. Os valores obtidos em laboratório para a porosidade (0,343) e densidade *bulk* do leito (647,7 kg/m³) estão próximos dos valores esperados pelo fabricante do catalisador.

Palavras-chave: Permeabilidade; hidrogenação de MAPD; meio poroso; equação de Darcy.

* BRASKEM, Rua Eteno, 1561, Polo Petroquímico, CEP 42810-000, Camaçari-BA, Brasil.

✉ quadro.emerentino@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20160081](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20160081)

Avaliação da Permeabilidade de um Leito Catalítico de Paládio Disperso sobre Alumina para Hidrogenação Seletiva de MAPD em um Reator *trickle-bed* de uma Planta Petroquímica

Emerentino B. Quadro,^{a,b,*} Lilian L. N. Guarieiro^{a,c}

^a SENAI CIMATEC, Faculdade de Tecnologia, Campus Integrado de Manufatura e Tecnologia, CEP 41650-010, Salvador-BA, Brasil.

^b BRASKEM, Rua Eteno, 1561, Polo Petroquímico, CEP 42810-000, Camaçari-BA, Brasil.

^c INCT EA, Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Energia e Ambiente, CEP 40170-290 Salvador-BA, Brasil.

* quadro.emerentino@gmail.com

Recebido em 29 de julho de 2016. Aceito para publicação em 29 de julho de 2016

1. Introdução
2. A Importância dos Reatores Catalíticos para os Processos Petroquímicos
3. A Purificação do Propeno Grau Polímero
 - 3.1. Hidrogenação Seletiva de MAPD em Fase Gasosa
 - 3.2. Hidrogenação Seletiva de MAPD em Fase Líquida
 - 3.3. Catalisador Utilizado para Hidrogenação Seletiva de MAPD
4. Modelagem de reatores de hidrogenação seletiva de MAPD
5. Metodologia
 - 5.1. Caracterização do catalisador e do leito catalítico
 - 5.2. Caracterização da porosidade do leito catalítico
 - 5.3. Modelagem do escoamento reator de hidrogenação seletiva de MAPD
6. Resultados e Discussão
 - 6.1. Permeabilidade do leito Catalítico
 - 6.2. Modelagem do escoamento do reator de hidrogenação seletiva de MAPD
7. Conclusão

1. Introdução

As bases para o entendimento do escoamento em meios porosos surgiram em

1856, quando, o engenheiro francês Henry Darcy (1803-1858), funcionário da companhia de águas e esgotos de Paris, apresentou um trabalho referente ao escoamento de água em leitos fixos (areia) e porosos. Realizando

diversos experimentos com escoamento de água através de leitos de areia de vários diâmetros e comprimentos, ele observou que, para escoamentos laminares, a taxa de fluxo é proporcional à queda de pressão e inversamente proporcional à viscosidade e ao

comprimento. Estas relações passaram a se constituir na lei de Darcy, aplicável a uma única fase fluida percolando um meio poroso em escoamento lento (laminar). Esta lei pode ser escrita na forma da Equação 1.¹

$$Q = \frac{k A \Delta P}{\mu L} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

Q é a vazão do fluido,

A é a seção reata do leito por onde escoo o fluido,

μ é a viscosidade do fluido,

L é o comprimento do trecho de escoamento em que é medido o diferencial de pressão (**ΔP**)

k é a permeabilidade, característica mais importante na descrição do meio poroso através do qual escoo um fluido e indica a facilidade com que este fluido escoo através deste meio.

A permeabilidade é função da porosidade (fração de vazios do leito), uma vez que no escoamento em um leito fixo apenas parte da área da seção transversal total está disponível para o fluxo do fluido. Este parâmetro é normalmente determinado experimentalmente, como descrito por Kaur.²

Além do efeito das forças inerciais, outros parâmetros também influenciam a permeabilidade, tais como, o aumento da temperatura, a elevação da porosidade por consequência do aumento do tamanho das partículas,³ o tipo de organização estrutural entre as partículas e o grau de saturação do fluido no meio poroso.⁴

Em função das incertezas associadas aos modelos de predição da permeabilidade e à influência do número de Reynolds sobre a assertividade destes modelos, em geral é recomendável determinar o valor da permeabilidade experimentalmente.

Neste contexto, a simulação de escoamento por um meio poroso pode ser necessária por diversos motivos. A extração de petróleo frequentemente se depara com este problema quando há necessidade de se retirar petróleo de bacias onde ele está presente juntamente com areia ou pedregulhos. A modelagem de reatores catalíticos, em especial dos leitos que operam em fase líquida ou multi-fásicos, necessita considerar os efeitos relacionados com o escoamento no meio poroso, já que a resistência à transferência de massa pode ter impacto na macro cinética do reator. Além disso, a dispersão de determinados poluentes no solo também requer conhecimento do comportamento dos fluidos em meios porosos.^{5,6}

Na indústria petroquímica, é possível observar esse fenômeno em reatores trifásicos de leitos catalíticos fixos, também conhecidos como *Trickle-Bed Reactors* (TBR). Neste equipamento, injeta-se no reator uma fase líquida e uma fase gasosa que escoo por um leito catalítico, formado por um conjunto de pequenas esferas (*pellets*) dispersas aleatoriamente no interior do TBR.⁷ Por isso, um dos principais problemas apresentados pelo TBR está justamente na má distribuição da mistura reacional ao longo do leito catalítico.⁸

A necessidade de prever a má distribuição do líquido com precisão é muito importante, pois pequenas variações na uniformidade do escoamento podem provocar uma perda significativa de atividade do TBR.⁹ Este parâmetro está relacionado com a permeabilidade das fases no meio poroso e a dispersão molecular radial e longitudinal.^{10,11}

Diante disso, este trabalho teve como objetivo determinar experimentalmente a correlação entre a permeabilidade de um leito catalítico atualmente utilizado num reator *trickle-bed* para hidrogenação seletiva de Metil Acetileno e Propadieno (MAPD) em uma planta petroquímica e a velocidade superficial do fluido neste meio poroso. Tais parâmetros foram utilizados para em uma simulação deste tipo de reator utilizando Dinâmica dos Fluidos (CFD do inglês: *Computational Fluid Dynamics*).

2. A Importância dos Reatores Catalíticos para os Processos Petroquímicos

Reatores são utilizados extensivamente na indústria petroquímica e isto se deve à sua facilidade operacional e importância nos processos dos quais participam, sendo objeto de inúmeros estudos.¹²

É nos reatores que os compostos desejáveis são formados ou purificados. Eles devem ser especialmente projetados para que a transformação química (reação) ocorra de forma controlada e se atinja o objetivo final que, em geral, é a obtenção de um produto desejado, preferencialmente aos demais.

Nos processos industriais, e em particular nos processos petroquímicos, é possível encontrar diversas aplicações de reatores catalíticos que tornam estes processos comercialmente viáveis. Os projetos dos reatores são os mais diversos, podendo, algumas vezes, reatores que fazem o mesmo serviço apresentarem configurações muito distintas. Desta forma, é possível encontrar nos complexos petroquímicos reatores catalíticos e não catalíticos, de leito fixo em fase gasosa e de leito fixo em fase líquida, reatores *trickle-bed*, reatores de fluxo radial e axial, reatores adiabáticos e isotérmicos, dentre outros tipos.¹³

Os catalisadores são compostos que não

se agregam ao produto final, nem são consumidos na reação, não alterando as condições de equilíbrio químico reacional, mas participando de determinadas etapas da reação, reduzindo a energia de ativação necessária para que ocorra esta reação, aumentando assim a sua velocidade.¹⁴

Desde meados do século XX, a catálise sofreu notável desenvolvimento, tanto do ponto de vista dos conhecimentos fundamentais quanto de suas aplicações. No início do século XXI, entre 80 e 90% dos produtos que usamos no nosso cotidiano esteve em contato com um catalisador em algum momento durante sua fabricação.

Nos complexos de produção de compostos aromáticos, normalmente associados a uma planta de craqueamento a vapor, podemos destacar as seguintes unidades reacionais:¹⁵

- *Reforma catalítica.* Reatores catalíticos em série utilizados para a produção de compostos aromáticos ou gasolinas com alto teor de octanas a partir cortes naftênicos da nafta. Esta é uma reação endotérmica de desidrogenação de anéis naftênicos e desidroisomerização produzindo compostos aromáticos. Como subproduto esta reação fornece gás combustível rico em hidrogênio;

- *Reatores de produção de Éter Metil Terc-Butílico/Éter Etil Terc-Butílico (MTBE/ETBE).* Estes reatores catalíticos normalmente utilizam uma resina sulfônica ácida que doa o próton necessário para catalisar a reação do isobuteno com o metanol, formando o éter metil terc-butílico (MTBE), ou com o etanol, produzindo o éter etil terc-butílico (ETBE). Ambos são melhoradores de octanagem da gasolina automotiva;

- *Hidrogenação de gasolina de pirólise.* A fração de compostos hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento a vapor com número de carbonos variando entre 5 e 10 é

normalmente denominada gasolina de pirólise e representa uma importante fonte de matéria prima para as plantas de aromáticos. Porém, antes de serem enviadas para as plantas de extração de aromáticos, devem ser hidrogenadas de modo a se obter um índice de bromo menor que 1000, garantindo assim um baixo teor de olefinas e diolefinas. Além disso, ela deve ser dessulfurizada, de modo que o teor de enxofre seja menor que 1 ppm. Isto exige o processamento em dois reatores com condições de operação distintas. Tipicamente o primeiro é um reator catalítico, operando em regime *trickle* (regime caracterizado por um escoamento bifásico através de um meio poroso, no qual a fase gasosa é contínua e a fase líquida é descontínua), e o segundo é um reator de leito fixo, operando em fase gasosa e altas temperaturas e pressões, de modo a hidrogenar as mono-olefinas e converter os compostos de enxofre (em geral, tiofenos e mercaptanas) em H_2S , que são posteriormente retirados por processo de stripping;

- *Isomerização de Xilenos*. Esta unidade destina-se a transformar a corrente de Xilenos Mistos esgotada de Orto e Para-Xileno, em Orto e Para-Xilenos novamente através de reações de isomerização conduzidas em reator catalítico de leito fixo. Com isto se consegue aumentar o rendimento em Para-xilenos, produto de alto valor comercial.

Para todos estes exemplos do complexo de aromáticos, o projeto dos reatores e a efetividade dos catalisadores são elementos determinantes para o rendimento e eficiência energética do processo. Estes equipamentos permitem agregar valor às correntes de hidrocarbonetos que de outra forma seriam utilizados como combustível.

O processo de craqueamento a vapor também utiliza reatores catalíticos principalmente para purificação de seus produtos. Porém, genericamente há que se considerar que o principal equipamento do

processo de craqueamento a vapor, o forno de pirólise, é um reator não catalítico. Neste reator milhares de reações radiculares endotérmicas ocorrem em fase gasosa, baixas pressões e altas temperaturas, transformando os compostos saturados da nafta em olefinas e diolefinas que são posteriormente separados e purificados.¹⁶

Além dos fornos de pirólise, há diversos exemplos de reatores catalíticos empregados no processo de craqueamento a vapor, como segue:¹⁵

- *Reatores de metanação para Purificação do hidrogênio*. Não é possível separar o hidrogênio e o monóxido de carbono, produzidos nos fornos de pirólise através de separação criogênica ou destilação. A redução do teor de monóxido de carbono no hidrogênio para valores menores que 1 ppm é necessária, uma vez que este hidrogênio é utilizado nos reatores de hidrogenação catalítica. Esta purificação se dá em algumas plantas através do processo de adsorção (*Pressure Swing Adsorption - PSA*) e em outras, através de reatores de metanação,¹⁵ que promove a eliminação do CO através de sua reação com H_2 , produzindo metano e água;

- *Reatores catalíticos de leito fixo em fase gasosa para Hidrogenação seletiva de acetileno*. O acetileno é um composto que, se não fosse eliminado, far-se-ia presente no eteno produzido em concentrações de aproximadamente 1,0%. Uma vez que este composto inviabiliza a produção de polietileno na segunda geração petroquímica, sua concentração no eteno deve ser reduzida para valores inferiores a 3 ppm. Esta purificação do eteno se dá em reatores catalíticos de leito fixo em fase gasosa. A depender do processo de separação o reator é alimentado somente com etano e eteno e é adicionado hidrogênio com teor de monóxido de carbono controlado para a reação (processo *front-end demethanizer*) ou recebe uma mistura gasosa com grande quantidade de componentes, onde o hidrogênio utilizado

será aquele contido no gás de carga (processo *front-end dethanizer* ou *front-end depropanizer*);¹⁵

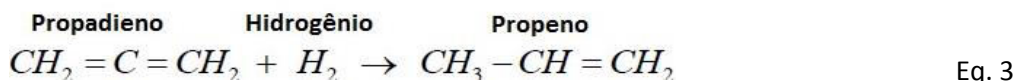
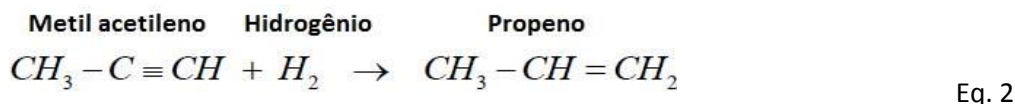
- *Reatores catalíticos de leito fixo em fase gasosa ou em reatores trickle-bed.* Hidrogenação seletiva de metil acetileno e o propadieno. O MAPD são compostos que, se não fossem eliminados, tornaria o propeno grau polímero fora da especificação requerida pelas plantas de polimerização, que usam catalisadores de metallocenos muito restritivos quanto a dienos e alcinos. No caso particular do propeno, se não fosse eliminado, o teor de MAPD no propeno produzido estaria acima de 6,0%.¹⁷ Uma vez que este composto inviabiliza a produção de poli-propileno na segunda geração petroquímica, sua concentração no eteno deve ser reduzida par valores inferiores a 50 ppm. Dependendo do processo, esta purificação do propeno se dá em reatores catalíticos de leito fixo em fase gasosa ou em reatores *trickle-bed* (leito catalítico no qual a mistura reacional escoar em regime *trickle*) -

opção utilizada pelas plantas mais modernas), onde a hidrogenação do MAPD se dá de forma seletiva.

Na maioria destes reatores, o catalisador é um elemento chave para o seu desempenho, garantindo a seletividade, atividade e tempo de campanha requeridos pelo processo.

3. A Purificação do Propeno Grau Polímero

Um contaminante do propeno, que é intrínseco ao processo de pirólise, é o MAPD, que normalmente é eliminado dentro da própria planta de pirólise através de hidrogenação seletiva destes compostos em reatores catalíticos. As reações desejadas estão descritas nas equações 2 e 3.



Normalmente, em um esquema de fracionamento *front-end demethanizer*, a unidade de hidrogenação seletiva de MAPD situa-se na corrente de retirada de topo da torre depropanizadora. A maioria das unidades instaladas no mundo antes do final dos anos 70 possuem reatores com alimentação em fase vapor para hidrogenação seletiva do MAPD. Este reator em fase vapor guarda muita semelhança com o reator de hidrogenação seletiva de acetileno empregado também no esquema de fracionamento *front-end demethanizer*.¹⁸ Tanto o catalisador empregado no reator de hidrogenação seletiva de MAPD em fase

vapor quanto aquele utilizado no reator de hidrogenação seletiva de acetileno neste esquema de fracionamento têm como metal ativo o Paládio (Pd), porém o catalisador de hidrogenação de acetileno é promovido eletronicamente com prata (Ag), ao contrário do catalisador utilizado para hidrogenação de MAPD. Geralmente, estas instalações possuem um reator em *stand by* e capacidade de regeneração na própria planta industrial. Se a concentração de MAPD na entrada é inferior a cerca de 1%, a remoção de MAPD pode ser efetuada num único reator. Acima de 1% de MAPD na carga, o reator será constituído por dois leitos com

interresfriamento. Um sistema de dois leitos pode ser capaz de hidrogenar completamente correntes com concentração de MAPD de até 3,5%, sem qualquer reciclo. Tanto o funcionamento e estratégia de operação quanto a segurança das instalações e procedimentos de controle são parecidos para os reatores de hidrogenação seletiva de MAPD e acetileno para plantas tipo *front-end demethanizer*.

Uma unidade de hidrogenação seletiva de MAPD em fase vapor é mais fácil de operar do que uma unidade de hidrogenação de acetileno, já que a “janela operacional” é maior para o reator de hidrogenação de MAPD. Ou seja, é mais fácil hidrogenar seletivamente MAPD na presença de propileno do que hidrogenar seletivamente acetileno na presença de etileno. Isto, associado ao fato de o eteno ser um monômero mais demandado e de maior valor comercial do que propeno, justifica o fato de haver muito mais estudos na literatura sobre o reator de hidrogenação seletiva de acetileno comparativamente às investigações sobre aspectos ligados aos reatores de hidrogenação seletiva de MAPD.

Uma vez que o MAPD tem maior ponto de ebulição comparativamente ao propeno e ao propano, teoricamente poder-se-ia retirar o MAPD da corrente de propeno e propano via destilação, ao invés de hidrogenação seletiva. De fato este foi o processo usado pelas primeiras plantas de pirólise, porém isto implicava em ter que retirar o MAPD com, no máximo, 40% de pureza, devido ao risco de decomposição explosiva. Esta necessária diluição do MAPD com propeno implicava em perdas para o processo. Além disso, devido à grande tendência de oligomerização do MAPD, a campanha dos revedores desta torre de destilação era muito pequena.²⁰

Há atualmente na indústria petroquímica, tanto o processo de hidrogenação seletiva de MAPD em fase gasosa, quanto em fase líquida. O processo em fase líquida é mais recente e é predominante nas plantas mais modernas, projetadas a partir dos anos 80, onde a tendência é haver teores maiores de MAPD na corrente de propano e propeno, já

que praticam maiores severidades de craqueamento.²¹⁻²³

O processo de hidrogenação seletiva de MAPD é influenciado pelo tipo de fracionamento da planta de pirólise: *front-end demethanizer*, *front-end deethanizer* e *front-end depropanizer*.¹⁵ Na Figura 1 estão representados esquematicamente estes processos de separação.

As vantagens e desvantagens de cada processo de separação considera aspectos ligados à eficiência energética, operabilidade e dimensionamento dos equipamentos.¹⁸

O processo mais utilizado nas plantas de pirólise com fracionamento tipo *front-end demethanizer* e *front-end deethanizer* tem como reator um leito fixo catalítico adiabático, por onde flui o hidrogênio e a corrente de hidrocarboneto líquido.¹⁹ É ainda possível encontrar neste tipo de planta esta reação em fase líquida sendo conduzida em reatores isotérmicos multitubulares, embora sejam mais raros. O processo de hidrogenação em fase gasosa, mais antigo, ainda está presente em muitas plantas industriais e se constitui em um leito fixo catalítico adiabático, por onde flui a mistura reacional em fase gasosa.

A característica peculiar dos reatores de hidrogenação seletiva de MAPD situados após a torre depropanizadora (característica dos processos *front-end demethanizer* e *front-end deethanizer*) reside no fato de se ter maior pureza da carga (menor número de componentes) e controle mais preciso das condições de carga do reator. Isto porque nas plantas onde o reator de hidrogenação seletiva de MAPD situa-se antes do fracionamento, os compostos reagentes (inclusive hidrogênio, monóxido de carbono e outros dienos, alcinos e alquênios aromáticos) já estão presentes na corrente do processo. Além disso, suas concentrações dependem do tipo de carga da planta de pirólise e da severidade de craqueamento.¹⁸

Embora não utilizado em larga escala, há estudos de processos envolvendo utilização de destilação reativa²⁰, onde a torre depropanizadora incorpora uma seção

reativa. O calor de vaporização ajuda a remover o calor de reação, melhorando a seletividade e prevenindo a formação de *green oil*. O *green oil* é um subproduto indesejado e que limita a campanha do leito catalítico. É formado pelas reações de dimerização, trimerização e oligomerização das moléculas de MAPD, resultando em um óleo pesado que eventualmente pode se agregar ao catalisador obstruindo os sítios catalíticos, reduzindo sua atividade.^{7,24} Os principais fatores que afetam a taxa de formação de *green oil* são o teor de MAPD, a temperatura e a razão hidrogênio/MAPD.¹⁹

A destilação reativa não reduz o teor de MAPD para valores de especificação do propeno grau polímero, mas reduz sua concentração, tornando o reator de MAPD convencional menor, mais seletivo e com maior tempo de campanha, já que menor teor de MAPD na carga significa menor taxa de formação de *green oil*.

O processo tipo *front-end deethanizer* apresenta a vantagem de minimizar a vazão pela *cold box*, sistema criogênico de troca térmica que precisa ser dimensionado para uma mínima perda de carga e que representa uma parcela significativa do investimento de uma planta nova. Com isto se consegue reduzir o custo de construção de uma planta. Além disso, a maior razão hidrogênio/acetileno e menor concentração de acetileno no reator de hidrogenação seletiva de acetileno resulta em menor taxa de formação de *green oil* neste reator.¹⁵

Uma particularidade do processo *front-end depropanizer* consiste no fato de eventualmente poder prescindir de um

reator de hidrogenação de MAPD. Parte do MAPD é hidrogenado no reator de hidrogenação seletiva de acetileno e o MAPD restante é incorporado ao propano, fundo da fracionadora de C3. Em função da menor quantidade de MAPD, não há risco de formação de mistura explosiva. Com isto, evita-se a necessidade da construção deste reator.^{15,23}

3.1. Hidrogenação Seletiva de MAPD em Fase Gasosa

A hidrogenação seletiva do MAPD em fase gasosa se dá normalmente com adição de monóxido de carbono à mistura reacional, com o objetivo de moderar a reação, melhorando a sua seletividade.²² Em fase vapor as moléculas de MAPD têm muita energia. Isto, associado a temperaturas relativamente altas, resulta em uma alta taxa de oligomerização do MAPD⁷ comparativamente ao processo em fase líquida. Para inibir esta reação indesejada, principalmente quando o catalisador está com alta atividade, é ministrado monóxido de carbono, cuja concentração na mistura reacional em geral fica em torno de 1 ppmV.

Em função da velocidade espacial relativamente alta, em geral, o volume de leito catalítico para os reatores de hidrogenação seletiva de MAPD em fase gasosa é maior do que aqueles utilizados no processo em fase líquida¹⁸ e não utilizam recirculação de carga reagida para diluição do MAPD na carga do reator.

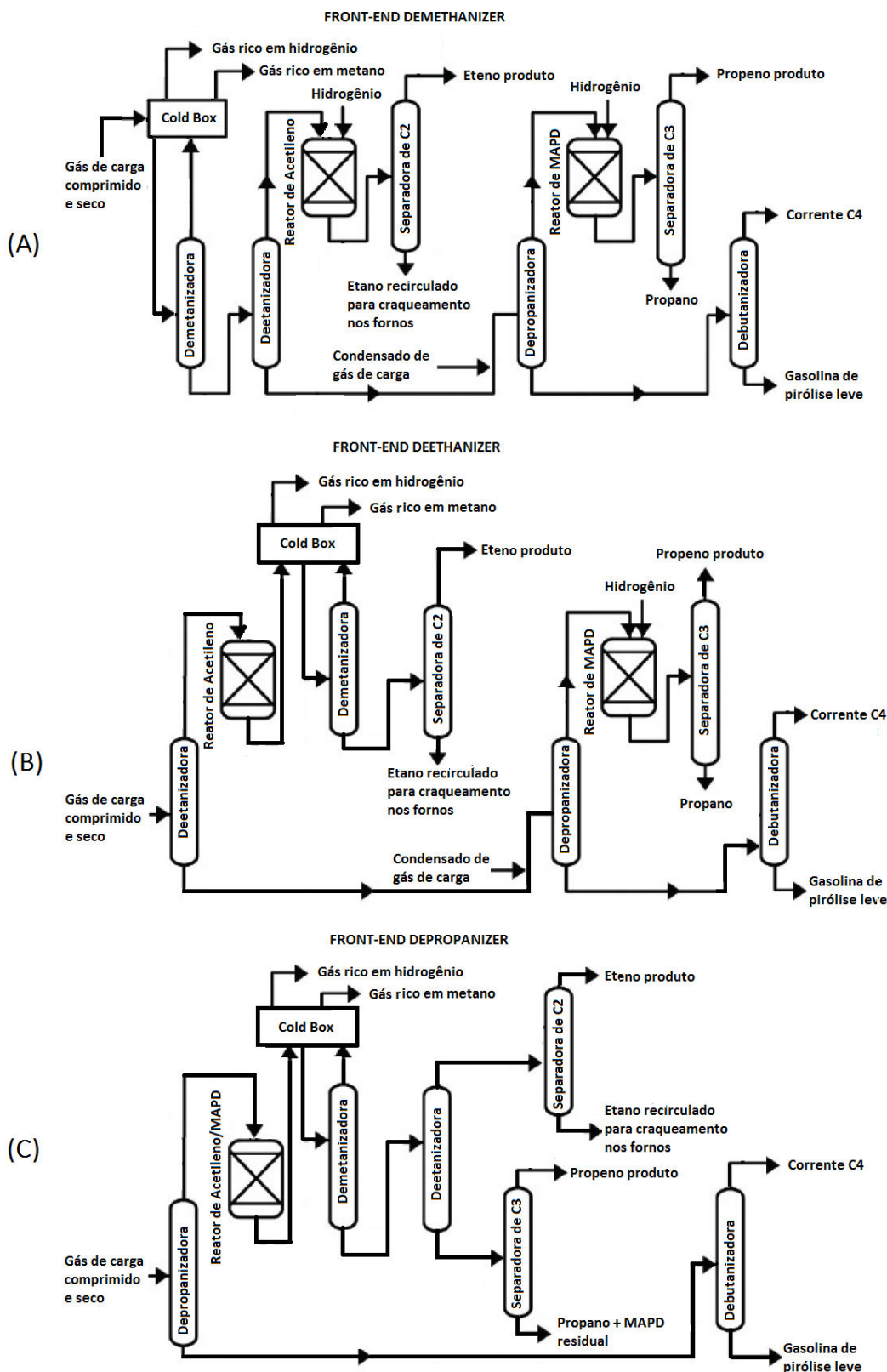


Figura 1. Diagramas simplificados dos principais processos de separação das plantas de pirólise (Fonte: Baseado em Falqi)¹⁵

A temperatura de alimentação varia ao longo de uma campanha (entre 50 e 80 °C) e a razão molar hidrogênio/MAPD, na alimentação, também é aumentada ao longo da campanha (normalmente em torno de 1,5 para cerca de 2,0).¹⁷ A necessidade do aumento da temperatura e razão molar hidrogênio/MAPD se dá em função da perda de atividade do leito ao longo da campanha. Em função do teor de MAPD na carga, pode ser projetado 1, 2 ou mais reatores em série, com interresfriadores. Uma vez que a reação de hidrogenação do MAPD é exotérmica, altas concentrações resultam em grandes

aumentos de temperaturas, tendo como consequência a perda de seletividade e o aumento da taxa de formação de *green oil*. Assim, o dimensionamento do reator é função de diversos fatores, dentre os quais se destaca o diferencial de pressão desejado, o aumento de temperatura recomendado, resistência mecânica do catalisador e o tempo de residência necessário. O arranjo típico do processo e o local do processo onde este tipo de reator está inserido (topo da torre depropanizadora) são apresentados na Figura 2.

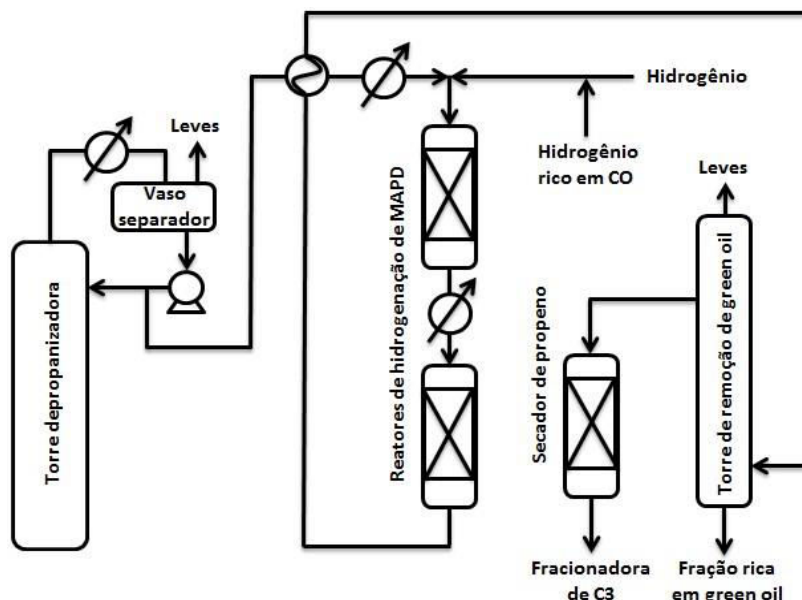


Figura 2. Arranjo de processo típico da hidrogenação de MAPD em fase vapor (Fonte: Autor)

Em geral, este processo inclui um sistema dedicado para a remoção de *green oil* formado no reator e um leito adsorvedor de umidade para o corte C3 (em geral uma peneira molecular tipo 3A). Na torre fracionadora de C3 será separado o propeno do propano. A especificação de MAPD a ser atingida na saída do reator tem se tornado mais restritiva ao longo dos anos em função da crescente sensibilidade dos catalisadores de polimerização utilizado nas plantas de polipropileno e hoje está em 50 ppmV na maioria das plantas.²³

3.2. Hidrogenação Seletiva de MAPD em Fase Líquida

Embora seja o processo dominante nas plantas de pirólise mais modernas, constatou-se que são raros os estudos de modelagem da reação de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida (Figura 3),^{7,21} comparativamente aos estudos envolvendo a hidrogenação seletiva do MAPD em fase gasosa²⁵ ou aqueles relacionados com a hidrogenação seletiva de acetileno, processo análogo, usado para a purificação do eteno.²⁶⁻³⁰

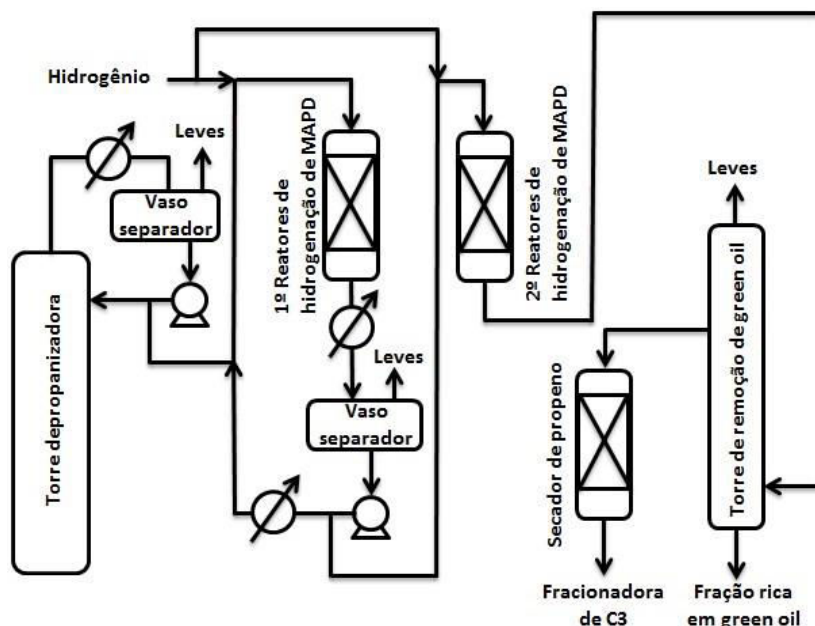


Figura 3. Arranjo de processo típico da hidrogenação de MAPD em fase líquida (Fonte: Autor)

Normalmente não se utiliza reatores *trickle-bed* para hidrogenação de acetileno no fracionamento *front-end demethanizer*, já que isto exigiria pressões muito altas para a hidrogenação seletiva de MAPD. Por outro lado, não somente é possível a hidrogenação em fase líquida, como é o processo mais moderno. Reatores *trickle-bed* podem dispersar melhor o calor gerado, permitem a construção de reatores de menor volume, podem ser operados a menores temperaturas e o propeno em fase líquida ajuda a lavar os oligômeros formados no reator. Além disso, esse tipo de Reator pode lidar com concentrações mais elevadas de MAPD, associado a um reciclo do produto do reator para diluir o MAPD na entrada.³¹ Sobre esta tecnologia pode-se destacar os seguintes pontos:¹⁸

- Reatores que operam em regime de *trickle-bed* e os equipamentos associados são menores e gastam menos energia do que aqueles necessários para unidades de fase de vapor;

- O processo de hidrogenação seletiva de MAPD em *trickle-bed*, mais moderno, foi desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP);

- ABB Lummus e Instituto de pesquisa de Pequim para a indústria química (BRICI) desenvolveram em conjunto um processo de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida em um único estágio, designado Fining LB.

- Há ainda plantas de produção de eteno que operam a fase líquida utilizando o processo isotérmico Lurgi-Bayer. Este processo emprega apenas um reator tubular isotérmico;

- Há ainda um processo para a hidrogenação seletiva de MAPD, pouco utilizado, que emprega destilação catalítica;

- O catalisador usado na hidrogenação de MAPD em fase líquida possui uma concentração de paládio 10 vezes maior do que aquele usado para esta reação em fase vapor ou do que o catalisador de hidrogenação seletiva de acetileno.

3.3. Catalisador Utilizado para Hidrogenação Seletiva de MAPD

O catalisador mais comumente utilizado para Hidrogenação Seletiva de MAPD consiste em paládio disperso sobre alumina,

não promovido por outros metais, como ocorre com o catalisador de hidrogenação seletiva de acetileno, onde o paládio normalmente é promovido com prata. O teor de paládio varia tipicamente em torno de 0,03%.^{18,32}

A seletividade do catalisador de paládio é fundamental para a hidrogenação de MAPD. O catalisador utilizado na indústria é frequentemente preparado por um método constituído de duas etapas. Precursor de paládio, em geral uma solução salina, é impregnada em um suporte de alumina. Em seguida, este suporte é calcinado em alta temperatura (300 a 500 °C) para formar o óxido de paládio. A etapa de calcinação transforma o precursor de paládio em óxido de paládio e fortalece a interação entre partículas de Pd e o suporte, assim, o catalisador pode manter o desempenho estável após as regenerações.³³

Porém, antes do leito catalítico entrar em operação, o óxido de paládio deve ser convertido em paládio metálico, sua forma cataliticamente ativa. Este processo, chamado de redução, se dá pela passagem de uma corrente rica em hidrogênio e isenta de adsorvente ou compostos precursores de polimerização pelo reator durante algumas horas, a cerca de 120 °C.

Além do formato das partículas do catalisador, pode-se destacar a viscosidade do fluido, a porosidade do meio (fração de vazios), a velocidade do escoamento (traduzido pelo número de Reynolds) e a geometria do leito como os principais parâmetros que influenciam o escoamento de um fluido em um meio poroso.

Para um dado leito poroso, por onde escoar um fluido com baixa velocidade, pode-se associar um determinado parâmetro, característico deste leito, definido como permeabilidade do meio, que se constitui na constante de proporcionalidade da equação de Darcy (Equação 1).

4. Modelagem de reatores de hidrogenação seletiva de MAPD

A representação do reator operando em regime *trickle* se constitui em um desafio na medida em que a assunção de um meio isotrópico é uma simplificação muito forte, podendo resultar em erros inadmissíveis. Buscar o equilíbrio entre a exatidão na predição dos efeitos decorrentes da dispersão de energia, massa e momento com a disponibilidade de recursos computacionais exige conhecer o problema e seus objetivos, bem como as técnicas de simulação numérica para otimização da velocidade do processamento. Em função de ser uma tecnologia relativamente nova, a modelagem de reatores de hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida é raro na literatura, sendo mais comumente objeto de estudos de empresas privadas de tecnologia. Os poucos estudos identificados na literatura fazem uso de simplificações que comprometem a representatividade do modelo. Para este propósito, a melhor abordagem é o uso de CFD.

Os conceitos do CFD, apesar de conhecidos desde o século XIX, somente em finais do século XX puderam ser aplicados e, no começo do século XXI começa a ter sua aplicação massificada. A indústria petroquímica tem se beneficiado deste avanço tecnológico. As aplicações da CFD na indústria petroquímica são diversas e permitem projetar equipamentos mais eficientes e baratos. Os reatores, em geral o cerne do processo petroquímico, possuem diversos dispositivos internos para promover melhor distribuição de escoamento, maior contato entre fases, mais eficiente remoção de calor, aumentar ou diminuir turbulência etc.

Neste contexto pode-se destacar as etapas do processo de simulação CFD listadas a seguir:³⁴

- Caracterizar o problema a ser

avaliado e definir objetivos;

- Propor uma geometria que represente conceitualmente o sistema analisado, de modo a tender aos objetivos;
- Discretizar o domínio definido (gerar a malha);
- Verificar a qualidade do grid gerado, através de parâmetros específicos (número de Courant, razão máxima de aspecto, ângulo de ortogonalidade etc);
- Selecionar no software os modelos para representar: os fenômenos físicos envolvidos e que se pretende simular (fluxo laminar, turbulento ou invíscido), espécies químicas, modelos de transferência de calor, etc. Identificar outros contextos físicos particulares: ventiladores, trocadores de calor, meios porosos, etc.
- Especificar os valores das variáveis do processo e propriedades dos materiais;
- Inserir as condições iniciais do problema;
- Resolver o sistema de equações resultantes;
- Fazer o teste de sensibilidade da malha, que consiste em repetir a simulação com menores tamanhos de células (portanto maior número de células) até que os resultados não difiram significativamente da simulação anterior;
- Pós-processamento: Analisar os dados obtidos da simulação.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo investigar a influência da velocidade de escoamento sobre a permeabilidade de um reator *trickle-bed*. Com esta informação, foi realizada a modelagem do escoamento através de um reator Industrial de hidrogenação seletiva de MAPD do tipo *trickle-bed*, utilizando CFD. Os dados obtidos para o diferencial de pressão do reator, por esta simulação, foram comparados com aqueles medidos no equipamento industrial.

5. Metodologia

A medida da permeabilidade de um dado meio poroso é realizada através da medida do diferencial de pressão decorrente do escoamento de uma vazão conhecida de fluido através deste meio. Assim, no desenvolvimento deste trabalho foi necessário determinar a viscosidade do fluido na temperatura na qual é realizado o experimento. Assim, a seguir é descrita a metodologia estabelecida para a determinação da permeabilidade e caracterização do leito.

5.1. Caracterização do catalisador e do leito catalítico

O catalisador utilizado no presente estudo é composto por paládio (~ 0,30 %) suportado em alumina. As propriedades texturais do catalisador estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais propriedades texturais do catalisador utilizado (Fontes: Boletim técnico do fabricante do catalisador)

Variável	Valor
Área específica (m ² /g)	36,0
Densidade bulk (kg/m ³)	650
Formato do pellet	Esférico

Para a obtenção do valor da permeabilidade do meio poroso, foi medida a vazão do fluido que, no estado estacionário, proporcione uma altura estável h_1 de coluna de fluido, uma medida do diferencial de pressão no leito para uma dada vazão de fluido percolado por ele. Estes ensaios foram repetidos para diversos valores de h_1 (Tabela 3). A velocidade superficial do fluido é a velocidade média na seção transversal do leito, desconsiderando a presença do catalisador, ou seja, a vazão volumétrica total de fluido dividida pela área da seção transversal do cilindro onde está contido o leito catalítico.

A viscosidade e massa específica utilizadas nos cálculos foram correspondentes à temperatura do fluido durante a realização do experimento. A Figura 4 ilustra o aparato experimental utilizado, onde h_2 é a altura do

meio poroso e D é o diâmetro deste leito (que neste experimento foi cilíndrico). De posse destes dados, foi calculada a permeabilidade do fluido no leito, utilizando equação de Darcy. Para cada valor de vazão de água, foram feitos ensaios em duplicata, sendo considerados válidos os resultados que apresentaram diferença entre si menor que 3%.

Foi realizado o pré-molhamento do leito através da passagem de água desmineralizada pelo meio poroso por tempo suficiente para garantir que todos os poros e espaços vazios estivessem saturados com o fluido. Estabelecida uma vazão de fluido a altura h_1 foi mantida estável pelo período mínimo de 15 minutos para ser considerada uma informação válida para o cálculo da permeabilidade.

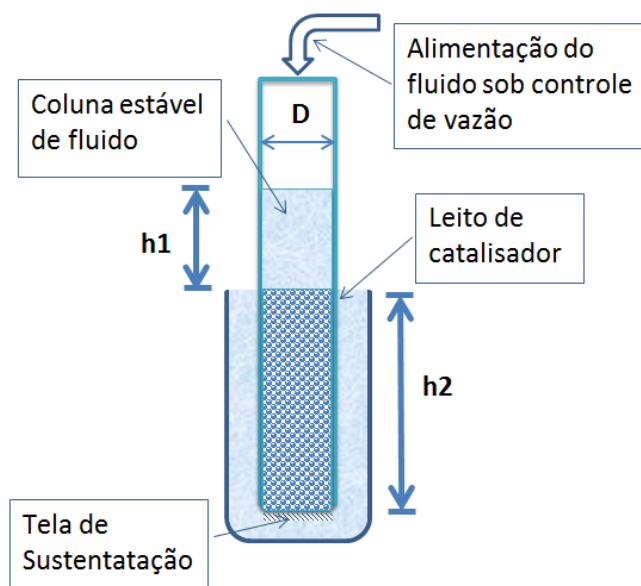


Figura 4. Aparato experimental utilizado para a determinação da permeabilidade do leito poroso (Fonte: elaborada pelo próprio autor)

O reator industrial opera em regime *trickle*, isto é, com escoamento bifásico através de um leito fixo catalítico, sendo que a fase gasosa é contínua. Porém, durante o procedimento de partida, após a conclusão da sua regeneração, ou na partida de um leito virgem, é alimentado a este leito somente a mistura líquida de

hidrocarbonetos com três átomos de carbono (propano, propeno e MAPD). Esta etapa é chamada de molhamento do leito. Uma vez que o reator industrial tem monitoramento de suas variáveis de processo, inclusive do diferencial de pressão, foram utilizados os dados de gradiente de pressão medidos na etapa de molhamento do leito para verificar

a representatividade do experimento realizado em laboratório para determinação da permeabilidade de Darcy, na medida em que a velocidade espacial é próxima daquela utilizada na etapa de molhamento do leito.

5.2. Caracterização da porosidade do leito catalítico

Uma vez conhecida a densidade do material constituinte da partícula, teoricamente poder-se-ia determinar a fração de vazios do leito catalítico através da divisão da densidade aparente do leito pela densidade do material constituinte das partículas. Porém, dificuldades em se determinar a densidade do material da

partícula poderiam levar a erros na determinação da porosidade. Por esta razão, a medida da porosidade do leito foi realizada através de experimentos laboratoriais.

Inicialmente foram realizadas medições dos diâmetros de diversas amostras de partículas do catalisador, usando-se um paquímetro. As partículas do catalisador (Figura 5) não são perfeitamente esféricas e sua forma é normalmente chamada de *pearl shape* (forma de pérola). Contudo, neste estudo elas foram consideradas esféricas. Utilizando o software Minitab 14, foram tratados os dados obtidos com a medição dos diâmetros de partículas de um determinado conjunto de catalisador, formado por 25 partículas escolhidas aleatoriamente.



Figura 5. Amostras de partículas do catalisador que forma o meio poroso comparativamente a uma escala graduada em centímetros. (Fonte: elaborada pelo próprio autor)

O material da partícula do catalisador é predominantemente alumina. Porém, como não são conhecidos os efeitos de eventuais poros intrapartícula, nem se pode calcular o efeito do metal ativo (mesmo com concentração de 0,3% em massa), a fração de vazios do leito foi medida experimentalmente. A efetiva fração de

vazios (f) foi determinada através do acondicionamento de 200 mL de catalisador em um béquer de 500 mL, em seguida foi medida a quantidade de água desmineralizada em mL (x) necessária para cobrir o catalisador e elevar o nível de líquido no béquer para 500 mL. Este conceito está apresentado na equação 4.

$$f = 1 - \frac{(500-x)}{200} \quad \text{Eq. 4}$$

Este procedimento foi realizado em triplicata, tomando-se o cuidado para obter uma razão entre o diâmetro do béquer e o diâmetro médio das partículas sempre maior que 30, de modo a minimizar o efeito de parede na fração de vazios. De uma forma geral, para prevenir a ocorrência deste

fenômeno, considera-se adequado que esta razão seja maior ou igual a 20.¹⁴

Em cada um dos experimentos, a quantidade de catalisador, o tamanho do béquer e o nível do béquer até onde é colocada água não foram variados, de modo que a realização do experimento em

triplicada se deveu à necessidade de conhecer a variabilidade das medidas.

5.3. Modelagem do escoamento reator de hidrogenação seletiva de MAPD

Inicialmente foi feita a geometria do reator e o domínio definido foi discretizado, já com a grade não estruturada a ser utilizada para os cálculos de CFD.

A qualidade da malha é uma combinação de vários parâmetros que juntos definem quão apropriada é a malha. Diferentes *solvers* têm diferentes requerimentos de qualidade para a malha, de modo a garantir a estabilidade do algoritmo de solução e precisão da solução.³⁵ Os principais critérios usados para definir a qualidade de uma malha foram *Skewness* (deformação), *aspect ratio of tetrahedral cells* (razão de aspecto de células tetraédricas) e, qualidade ortogonal.

A malha pode ser estruturada ou não estruturada. A malha não estruturada não apresenta um padrão para as células, apresentando uma disposição randômica, de modo a se adaptar adequadamente à geometria, mesmo as mais complexas. Isto é geralmente feito de forma automática por softwares e exigem pouca interferência do usuário, por isso apresenta vantagens para usuários pouco experientes. Por outro lado, esta abordagem para a geração da malha geralmente implica em maior uso de memória e recursos computacionais demandados pelo solver. Além disso, usuários mais experientes e exigentes sentirão falta de controle na conformação da malha em determinadas regiões do domínio.

De forma oposta, a geração de malhas estruturadas exige experiência dos usuários e demandam muito tempo e esforço para serem geradas, embora permitam um alto grau de controle na geração da malha. Além disso, dependendo da complexidade da geometria, esta abordagem é impraticável. Porém, considerando um mesmo número de células, é esperável que uma malha

estruturada favoreça o trabalho do solver, comparativamente à malha não estruturada, fornecendo soluções mais precisas e melhorando a estabilidade do algoritmo de solução.

O domínio definido para este estudo compreende a região de distribuição de carga, o leito poroso reacional e a região de saída do reator, resultando em 4,8 milhões de células tetraédricas. Foi utilizado o modelo de turbulência k-epsilon. O estudo da turbulência ainda é um campo a ser explorado, ainda não há um modelo de turbulência que se adeque a todos os tipos de regime. Decidiu-se aqui usar o modelo k-epsilon por ser o mais robusto e aplicado em regimes de média turbulência.³⁵

De modo a garantir a representatividade da simulação, foi feito um teste de sensibilidade de malha, aumentando-se o número de células tetraédricas e ainda assim se obteve resultados que não diferiram daqueles obtidos com o grid inicial além dos 5%.

Neste estudo, não está sendo considerado o efeito da mudança de composição do fluido (devido às reações de hidrogenação) nem o efeito do aumento de temperatura do leito no diferencial de pressão do escoamento. Comparado com a vazão mássica que escoava através do leito, a quantidade de hidrogênio consumido é pequena (< 0,1%) e também o diferencial de temperatura é pouco significativo. Estes efeitos agem em sentido contrário (o aumento de temperatura aumenta o diferencial de pressão, enquanto o consumo de hidrogênio reduz este diferencial), de forma que seus efeitos combinados influenciam pouco no escoamento através do leito catalítico.

De forma análoga ao que foi feito para a determinação da permeabilidade de Darcy, os dados obtidos aqui via simulação, baseados nos parâmetros regredidos com experimentos laboratoriais, puderam ser comparados com os dados do reator industrial operando nas mesmas condições de processo.

6. Resultados e Discussão

6.1. Permeabilidade do leito Catalítico

Os dados obtidos com as medições de diâmetros das amostras de partículas apresentaram uma distribuição normal (p-value: 0,216). O valor médio foi 3,13 mm e o desvio padrão obtido foi 0,44 mm. Nesta amostra, os diâmetros variaram de 2,48 mm a 3,83 mm. Na Figura 6 está representada a distribuição de probabilidades e o intervalo

de confiança de 95%. O fato da distribuição ser normal sugere que os diâmetros das partículas variam aleatoriamente em torno de uma média e que há uma probabilidade de 95% de uma determinada medida de diâmetro de partícula ser maior que o valor da média menos duas vezes o valor do desvio padrão e menor que o valor da média mais duas vezes o valor do desvio padrão.

Na Tabela 2 estão registradas as informações referentes às propriedades do fluido empregado no experimento (água desmineralizada) e geometria básica do leito catalítico.

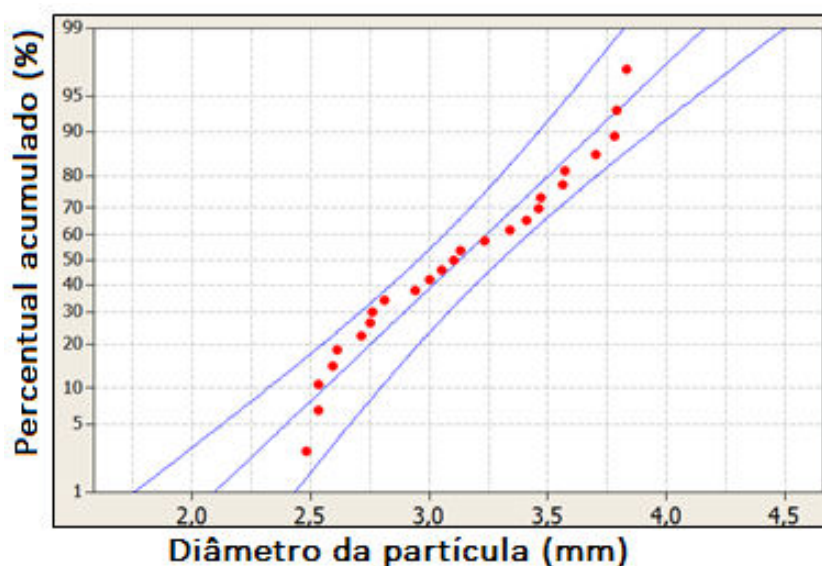


Figura 6. Distribuição de probabilidades do diâmetro das partículas da amostra analisada

Tabela 2. Valores das variáveis comuns aos ensaios de permeabilidade. (Fonte: Autor)

Variável	Valor
Temperatura da água (°C)	26,0
Massa específica da água (kg/m ³)	999,60
Viscosidade da água (kg·m ⁻¹ ·s ⁻¹)	0,00095
Área da secção reta do leito (m ²)	0,00694
Altura do leito poroso, h ₂ (m)	0,228
Diâmetro do leito poroso, D (m)	0,094

Os resultados obtidos nos ensaios experimentais de permeabilidade estão apresentados na Tabela 3. Nesta avaliação foi

utilizada a velocidade superficial do fluido, presente nesta tabela. Outra abordagem possível seria usar a velocidade intersticial,

ou seja, a velocidade pelos interstícios do meio poroso, obtida dividindo-se a velocidade superficial pela porosidade do meio.

A relação entre os valores da permeabilidade e a velocidade superficial

praticada está representada na Figura 7. Observa-se que para as faixas de velocidades e Reynolds praticadas o valor da permeabilidade não permanece constante, que é uma premissa para a validade da equação de Darcy.

Tabela 3. Dados experimentais dos ensaios de permeabilidade

Variável	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6
Altura da coluna d'água (m)	0,027	0,046	0,077	0,115	0,137	0,198
Diferencial de pressão (N/m ²)	264,67	450,93	754,81	1127,31	1342,97	1940,94
Vazão de água (m ³ /s)	3,23E-05	5,43E-05	8,62E-05	1,15E-04	1,28E-04	1,55E-04
Permeabilidade (m ²)	3,80E-09	3,76E-09	3,56E-09	3,19E-09	2,98E-09	2,50E-09
Permeabilidade (Darcy)	3754,2	3712,5	3518,0	3147,9	2940,5	2464,3
Reynolds	18,6	31,4	49,8	66,5	74,0	89,6
Velocidade superficial (m/s)	4,65E-03	7,83E-03	1,24E-02	1,66E-02	1,85E-02	2,24E-02

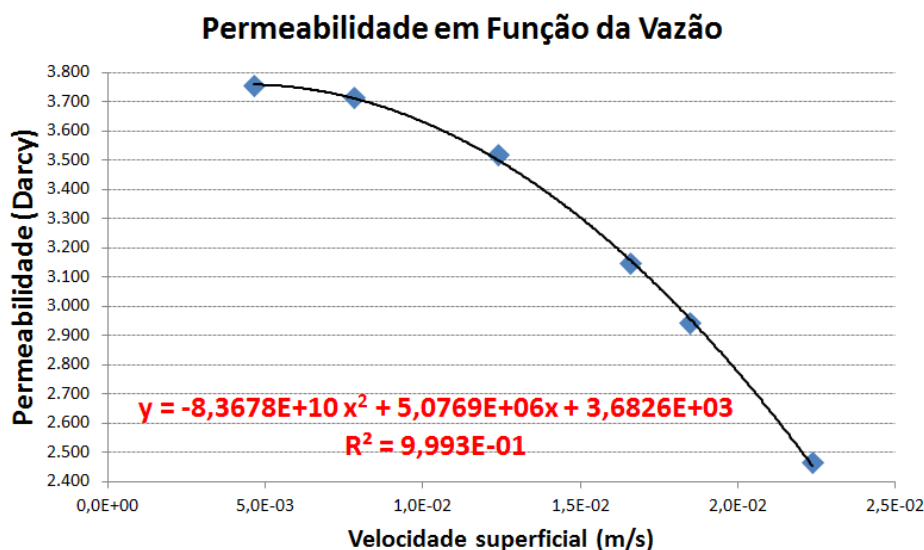


Figura 7. Valores de permeabilidade do leito catalítico obtidos em laboratório em função da velocidade de escoamento

Considerando que a velocidade superficial, nos reatores industriais de hidrogenação em fase líquida que utilizam este leito catalítico, varia tipicamente entre 0,015 e 0,025 m/s, percebemos que a equação de Darcy e as correlações de predição para a permeabilidade nestes leitos catalíticos devem ser analisadas criticamente,

preferindo-se a avaliação experimental. Outros autores chegaram a conclusões semelhantes, para diferentes tipos de meios porosos e faixas de velocidade superficial³⁶, reforçando a necessidade de avaliação empírica da permeabilidade do meio poroso nas condições de processo de interesse, sempre que isto for possível.

Baseado nos dados obtidos, este estudo propõe uma relação quadrática entre a permeabilidade e a velocidade superficial do fluido (Equação 5, onde k é a permeabilidade, em Darcy, e v é a velocidade superficial, em m/s), cujo coeficiente de correlação (R^2) foi

$$k = -8,3678E+10 v^2 + 5,0769E+6 v + 3682,6$$

Eq. 5

Esta correlação entre a permeabilidade e a velocidade superficial sugerida pelos dados experimentais pode ser utilizada em simulações do reator industrial de hidrogenação seletiva de MAPD.

Os valores obtidos em laboratório para a porosidade (0,343) e densidade aparente do leito (647,7 kg/m³) estão próximos dos valores padrões esperados pelo fabricante do catalisador e informados em seu boletim técnico, considerando leitos onde as partículas são dispostas randomicamente, apresentando uma diferença inferior a 5%.

Definidas as propriedades do meio poroso reacional, procedeu-se à modelagem do reator de hidrogenação seletiva de MAPD em

0,9993, denotando um bom ajuste do modelo sugerido aos dados experimentais. Deve-se observar que esta correlação é válida para o meio poroso analisado e para a faixa de variação do número de Reynolds praticada nos experimentos.

reator *trickle-bed*, usando-se CFD (*Computational Fluid Dynamics*).

6.2. Modelagem do escoamento do reator de hidrogenação seletiva de MAPD

Os resultados da simulação foram validados com os dados medidos em reator industrial. Os dados operacionais estão apresentados na tabela 4. Os dados constantes nesta tabela constituem-se nos valores médios de quatro medidas sequenciais que apresentaram variação máxima em torno da média inferior a 1%.

Tabela 4. Dados experimentais do reator industrial

Experimento	Carga líquida (kg/h)	Vazão de Hidrogênio (kg/h)	Temperatura de carga (°C)	Temperatura de saída (°C)	Pressão de saída (kgf/cm ² g)	Diferencial de pressão do reator (kgf/cm ²)
1	75.395	89,63	27,22	48,28	19,50	0,30
2	74.257	90,30	26,15	48,39	19,54	0,30
3	75.848	97,04	27,24	48,67	19,59	0,34
4	79.005	100,11	27,29	48,56	19,63	0,35
5	80.219	109,98	27,55	48,15	19,76	0,40
6	80.153	111,13	26,42	48,61	19,74	0,39
7	79.225	116,35	27,33	48,15	19,72	0,39

A comparação entre os valores experimentais e simulados do diferencial de pressão no leito do reator industrial a

diferentes condições operacionais, feita na Figura 8, apresenta um erro médio para as condições experimentais praticadas de 2,4%.

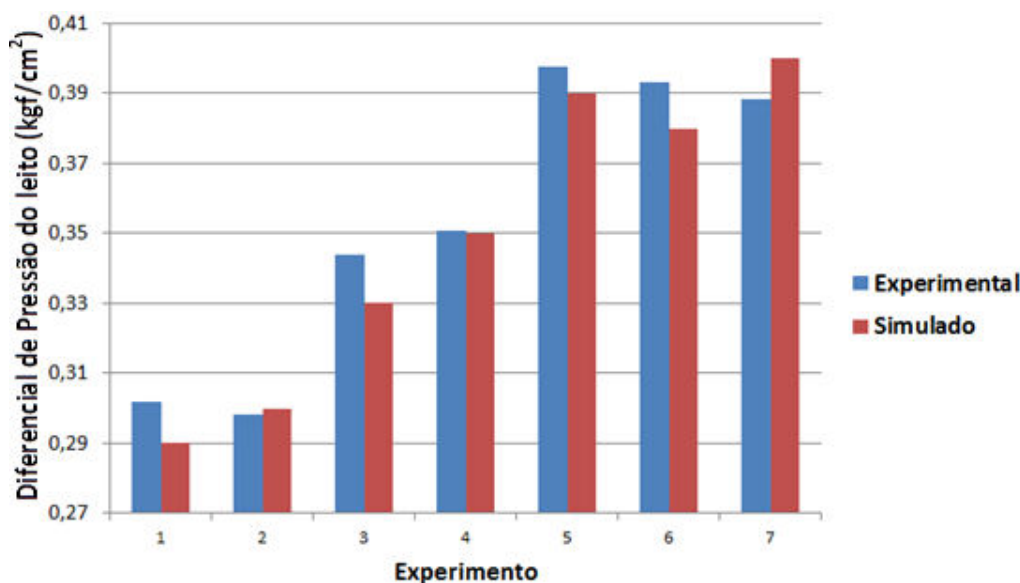


Figura 8. Comparação entre os valores experimentais (planta industrial) e simulados de diferencial de pressão do reator de hidrogenação seletiva de MAPD para cada experimento

A aderência dos valores de diferencial de pressão obtidos com a metodologia apresentada com aos valores medidos no reator industrial evidenciam a boa assertividade do modelo de escoamento desenvolvido, baseado na premissa de escoamento não darciniano. Este resultado encontra amparo na literatura, que sugere a aplicação da lei de Darcy somente para sistemas com valores muito baixos de número de Reynolds, tipicamente menores que 10.³⁷

A exemplo de diversos outros estudos que mostraram a aplicação da CFD com sucesso em distintas áreas de interesse,³⁸ aqui também foi apresentada a eficácia da aplicação destas técnicas numéricas na modelagem de um reator *trickle-bed* operando em uma planta industrial.

7. Conclusão

Esta investigação caracterizou um leito poroso, constituído por partículas de catalisador usado para a hidrogenação seletiva de MAPD em fase líquida, quanto à permeabilidade, porosidade e densidade

aparente. Os resultados mostraram que, para a faixa de velocidades superficiais exploradas, a permeabilidade varia com a velocidade superficial, evidenciando que este não é um escoamento darciniano, no qual a permeabilidade não depende da velocidade. Baseado nos dados obtidos, este estudo propõe uma relação quadrática entre a permeabilidade e a velocidade superficial do fluido, cujo coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9993. Os valores obtidos em laboratório para a porosidade (0,343) e densidade aparente do leito ($647,7 \text{ kg/m}^3$) apresentam uma variação em relação aos valores padrões informados pelo fabricante do catalisador inferior a 5%.

Estes parâmetros foram empregados na simulação de um reator de hidrogenação seletiva de MAPD, usando as técnicas de CFD. O diferencial de pressão no reator simulado foram comparados com os dados experimentais, com diferentes condições operacionais, obtendo-se um erro médio de 2,4%, evidenciando a efetividade da metodologia empregada.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Braskem e ao programa de Recursos Humanos da ANP/MCTI (PRH55) por todo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Referências Bibliográficas

- ¹ Cardenas, S. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2012. [\[Link\]](#)
- ² Kaur, N.; Singh, R.; Wanchoo, R. K. Flow of Newtonian and Non-Newtonian Fluids Through Packed Beds: An Experimental Study. *Transport in Porous Media* **2011**, *90*, 655. [\[CrossRef\]](#)
- ³ Nijemeisland, M.; *Tese de Doutorado*, Worcester Polytechnic Institute, 2003. [\[Link\]](#)
- ⁴ Munagavalasa, M. S.; Pillai, K. M. A Deviation from Darcy's Law due to unsaturated Flow in Dual-Scale Porous Media. *Journal of Porous Media* **2009**, *12*, 327. [\[CrossRef\]](#)
- ⁵ Neto, A. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012. [\[Link\]](#)
- ⁶ Frankfurt, R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2008. [\[Link\]](#)
- ⁷ Wu, W.; Li, Y.-L. Selective Hydrogenation of Methylacetylene and Propadiene in an Industrial Process: A Multiobjective Optimization Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 1453. [\[CrossRef\]](#)
- ⁸ Bazmi, M.; Hashemabadi, S. H.; Bayat, M. CFD simulation and experimental study of liquid flow mal-distribution through the randomly trickle bed reactors. *International Communications in Heat and Mass Transfer* **2012**, *39*, 736. [\[CrossRef\]](#)
- ⁹ Atta, A.; Roy, S.; Nigam, K. D. P. Investigation of liquid maldistribution in trickle-bed reactors using porous media concept in CFD, *Chemical Engineering Science* **2007**, *62*, 7033. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁰ Nemeč, D.; Levec, J. Flow through packed bed reactors: Two-phase concurrent downflow. *Chemical Engineering Research and Design* **2005**, *60*, 6958. [\[CrossRef\]](#)
- ¹¹ Delgado, J. M. P. Q. Longitudinal and transverse dispersion in porous media. *Chemical Engineering Research and Design* **2007**, *85*, 1245. [\[CrossRef\]](#)
- ¹² Krishnan, M. S.; Sen, K.; Ramamurthi, K. B., *Petrochemicals: Overview* 2015.
- ¹³ Froment, G. F.; Bischoff, K. B.; *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 1990.
- ¹⁴ Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O.; *Chemical Engineer Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, 1997.
- ¹⁵ Falqi, F.; *The Miracle of Petrochemicals Olefins Industry*, 1st. ed., Universal-Publishers: Florida, 2009.
- ¹⁶ Green, M. M.; Wittcoff, H. A.; *Organic Chemistry Principles and Industrial Practice*, 1st. ed., Wiley, 2003.
- ¹⁷ Wu, W.; Li, Y.-L.; Chen, W.-S.; Lai, C.-C. Kinetic Studies and Operating Strategies for an Industrial Selective Hydrogenation Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 1264. [\[CrossRef\]](#)
- ¹⁸ Mohundro, E. L.; Overview on C2 and C3 Selective Hydrogenation in Ethylene Plants. In: AIChE Spring Meeting. New Orleans, 2003. [\[Link\]](#)
- ¹⁹ Samimi, F.; Modarresi, Z. K.; Dehghani, O.; Rahimpour, M.; Bolhasani, A. Application of response surface methodology for optimization of an industrial methylacetylene and propadiene hydrogenation reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2015**, *46*, 51. [\[CrossRef\]](#)
- ²⁰ Liu, Y.; Gao, X.; Li, D.; Mannan, S. A Novel Resilient Process Design of Propylene Hydrogenation Purification by Catalytic Distillation. In: AIChE Spring Meeting. Houston, 2012. v. 2. [\[Link\]](#)
- ²¹ Wang, B.; *Tese de Doutorado*, Texas A&M University, 2007. [\[Link\]](#)
- ²² Wang, B.; Froment, G. F. Kinetic Modeling and Simulation of the Selective Hydrogenation of the C 3 -Cut of a Thermal Cracking Unit. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 9860. [\[CrossRef\]](#)

- ²³ Perrone, O. V.; Filho, A. P. S.; *Processos Petroquímicos*, 1a. ed, IBP: Rio de Janeiro, 2013.
- ²⁴ Leger, J. Chemicals Influencing the Activity of Palladium-Based Catalysts for the Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in Acetylene Converters. In: *AICHE Spring Meeting*, 2001, Vol. 10. [[Link](#)]
- ²⁵ Uygur, H.; Atalay, S.; Savasci, T. O. Kinetics of Liquid Phase Selective Hydrogenation of Methylacetylene and Propadiene in C3 Streams. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **1998**, *31*, 178. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Gobbo, R.; Soares, R. P.; Lansarin, M. A.; Secchi, A. R.; Ferreira, J. M. P. Modeling, Simulation and Optimization of a Front-End System for Acetylene Hydrogenation Reactors. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2004**, *21*, 545. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Weiss, G. Modelling and control of an acetylene converter. *Journal of Process Control* **1996**, *6*, 7. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Kalid, R. A.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, 1999. [[Link](#)]
- ²⁹ Schbib, N.; Errazu, A.; Romagnoli, J.; Porras, J. Dynamics and control of an industrial front-end acetylene converter. *Computers & Chemical Engineering* **1994**, *18*, S355. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Cider, L.; Schoon, N.-H. Hydrogenation of Acetylene at Transient Conditions in the Presence of Olefins and Carbon Monoxide over Palladium/Alumina. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1991**, *30*, 1437. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Attou, A.; Boyer, C.; Ferschneider, G. Modelling of the hydrodynamics of the cocurrent gas liquid trickle flow through a trickle bed reactor. *Chemical Engineering Science* **1999**, *54*, 785. [[CrossRef](#)]
- ³² Fajardo, J. C.; Godinez, C.; Cabanes, A. L.; Villora, G. Kinetic analysis of rate data for propylene hydrogenation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **1996**, *35*, 203. [[CrossRef](#)]
- ³³ Yu, H.; Mao, Z.; Dai, W.; Peng, J.; Zhai, M.; Wei, G. Highly Selective Pd/Al₂O₃ Catalyst for Hydrogenation of Methylacetylene and Propadiene in Propylene Stream Prepared by γ Radiation. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *445-446*, 246. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Ranade, V. V.; *Computational flow modeling for chemical reactor engineering*, 1st edition, San Diego. Academic Press, 2002.
- ³⁵ Zikanov, O.; *Essential computational fluid dynamics*. 1st ed., John Wiley & Sons: New Jersey, 2010.
- ³⁶ Wang, Y.; Chen, J.; Larachi, F. Modelling and simulation of trickle-bed reactors using computational fluid dynamics: A state-of-the-art review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **2013**, *91*, 136. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Hellström, J. G. I.; Lundström, T. S.; *Flow through Porous Media at Moderate Reynolds Number* In: *International Scientific Colloquium, Modelling for Material Processing*, Riga, June 8-9, 2006, p. 129-134. [[Link](#)]
- ³⁸ Vianna Jr., A. S.; de Siqueira, F. C. S.; Quintal, L. R.; Lima, A. L. S. CFD and Chemical Defense. *Revista Virtual de Química* **2014**, *6*, 815. [[CrossRef](#)]