UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

Pedro Elias Muniz Peres

Estudo da influência do distribuidor de entrada em reatores de leito gotejante utilizados na hidrogenação seletiva de diolefinas em nafta via fluidodinâmica computacional.

Campinas
2022

Pedro Elias Muniz Peres

Estudo da influência do distribuidor de entrada em reatores de leito gotejante utilizados na hidrogenação seletiva de diolefinas em nafta via fluidodinâmica computacional.

Dissertação apresentada Departamento de Engenharia de Processos da Faculdade de Engenharia Química na Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre, em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Dirceu Noriler

Este trabalho corresponde à versão final da Dissertação defendida por Pedro Elias Muniz Peres e orientada pelo Prof. Dr. Dirceu Noriler.

Campinas
2022

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

P415e

Peres, Pedro Elias Muniz, 1994-
Estudo da influência do distribuidor de entrada em reatores de leito gotejante utilizados na hidrogenação seletiva de diolefinas em nafta via fluidodinâmica computacional / Pedro Elias Muniz Peres. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Dirceu Noriler.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fluidodinâmica computacional. 2. Diolefina. 3. Hidrogenação. 4. Porosidade - Modelos matemáticos. I. Noriler, Dirceu, 1978-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Assessment of the inlet distributors used in trickle bed reactors for diolefin's selective hydrogenation through computational fluid dynamics
Palavras-chave em inglês:
Computational fluid dynamics
Diolefin
Hydrogenation
Porosity - Mathematical Models
Área de concentração: Engenharia Química
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora:
Dirceu Noriler [Orientador]
Jhon Jairo Ramirez Behainne
Gustavo Paim Valença
Marcelo José Santos de Lemos
Data de defesa: 04-07-2022
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)
- ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0001-7713-2296
- Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/5985193699982980

FOLHA DE APROVAÇÃO

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por Pedro Elias Muniz Peres - RA 264207 e aprovada em 04 de julho de 2022 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Dirceu Noriler
Presidente da Comissão Julgadora e Orientador
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus de Ponta Grossa/PR
Videoconferência

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Marcelo José Santos de Lemos
Instituto Tecnológico de Aeronáutica
Videoconferência

ATA da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Química.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar à minha família pelo apoio emocional e incentivo durante os anos de pesquisa. As palavras de carinho, suporte e motivação foram a força motriz para que eu pudesse continuar a desenvolver este trabalho.

À Maria Vitória Silva Nicolini, companheira que dividiu as alegrias e frustrações desse período e sempre esteve ao meu lado fornecendo amparo e auxílio.

Aos amigos que me incentivaram a seguir essa etapa e continuar lutando. Aos novos amigos que adquiri durante o período do mestrado e se tornaram exemplos a serem seguidos.

Ao orientador Prof. Dr. Dirceu Noriler pelo acolhimento ao projeto de pesquisa, os auxílios durante o desenvolvimento, a disposição e disponibilidade de tempo. Ao grupo de pesquisa como um todo e à toda equipe do Laboratório de Pesquisa em Processos Químicos e Gestão Empresarial, do Departamento de Engenharia de Processos.

À Petrobras e a equipe envolvida no projeto de Hidrogenação Seletiva de Diolefinas por terem fornecidos informações, dados e apoiado durante o desenvolvimento do trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – Brasil (CNPq) – Código de Financiamento 130576/2020-4.

Resumo

Com a necessidade de diminuir as suas emissões de poluentes, a indústria de refino petroquímico tem investido cada vez mais em processos de tratamento dos combustíveis para eliminar compostos precursores de problemas ambientais, como chuva ácida, smog e problemas de saúde. Uma das metodologias mais aplicadas atualmente é o uso de reatores de hidrotratamento (HDT) que possuem um leito empacotado com catalisadores, como no caso dos reatores de leito gotejante (TBR), cujo intuito é remover os compostos de enxofre e de nitrogênio presente nos derivados do petróleo, a fim de diminuir as emissões de NOx, devido ao nitrogênio do ar, e de SOx, devido aos compostos sulfurosos dos derivados. No entanto, a presença de diolefinas e olefinas na composição de alimentação trazem um grande impacto na geração de calor e desativação dos catalisadores, principalmente em condições de temperatura e pressão utilizadas para o hidrotratamento. Assim, se vê a necessidade da realização de processos como a hidrogenação seletiva de diolefinas antes de processos de hidrotratamento. Combinado à isso, a aplicação de reatores de leito fixo requer diversos estudos do seus designs como o estudo do arranjo dos distribuidores de entrada. Os arranjos de entrada propostos foram o Retangular, Romboidal, Radial, Espiral e de Fermat. Uma das maneiras de se estudar a influência de parâmetros de operação e de design é a utilização de ferramentas de fluidodinâmica computacional (CFD). Deste modo, este projeto apresentou uma conversão geral de 98% de diolefinas em olefinas para todos os arranjos, sendo o arranjo de Fermat o que proporcionou essa conversão mais rapidamente. Ao arranjo radial, destacou-se um menor fator de maldistribuição, indicando uma melhor distribuição do líquido utilizando esse arranjo.
Palavras-chave: CFD, Diolefina, Hidrogenação, Porosidade - Modelos Matemáticos.

Abstract

Due to the demand for lowering pollutant emissions, the refining industry have been continuously investing in fuel treatment processes in order to eliminate health and enviromental hazardous compounds. One of the main methodologies applied lately is the hydrotreating reactors which has a packed bed filled with catalysts, such as the Trickle Bed Reactors (TBR), which main objective is to remove sulfur and nitrogen compounds within the oil-derived products as a way to reduce the NOx, caused by the Nitrogen in the air, and SOx, caused by sulphurous compounds in the oil-derived products generated in its combustion. However, feed composition containing diolefins and olefins have a significant impact in heat generation and catalyst deactivation, specially in hydrotreating temperatura and pressure conditions. Therefore, there is a need in promoting the delective hydrogenation of diolefins before the hydrotreating process. Also, the application of this kind of reactors requires studies in its design, such as inlet distributors setup. This project studied five different arrengments, Retangular, Rhomboidal, Radial, Spiral and Fermat. One of the ways to study the operational parameters and reactor design is through the usage of computational fluid dynamics, CFD. In this regard, this project showed a 98 % conversion of diolefin to olefins for all the setups, highlighting the Fermat arrangement, which reached this conversion faster than its counterparts. The radial setup showed a lower maldistribution factor, indicating a better liquid distribution when using this arrangement.
Key-words: CFD, Diolefin, Hidrogenation, Porosity.

Lista de Figuras

2.1 Influencia da pressão e da temperatura na conversão de diolefinas. 25
2.2 Concentração de diolefinas ao longo do tempo e do comprimento do reator . . 27
2.3 Esquema dos tratamentos dos produtos oriundos do craqueamento de nafta. . 28
2.4 Arranjos de reatores do tipo gotejante (TBR) 32
2.5 Regimes de escoamento dos reatores TBR em função das velocidades dos fluidos 33
2.6 Características do escoamento em escala comercial de Gunjal e Ranade (2007)a)Contorno da fração volumétrica de sólidos. b) Contorno da fração volumétrica de líquidos. c) Queda de Pressão e Retenção de Líquidos para diferentes valores de LHSV 34
2.7 Perfil de fração volumétrica do Líquido. 35
2.8 Efeito da temperatura nos perfis de concentração e taxa de reação. a) Concentração de enxofre. b)Concentração de Hidrogênio. c) Concentração de sulfeto de hidrogênio. d)Taxa de reação média no catalisador e taxa de reação na superfície do catalisador. 36
2.9 Perfil isovolumétrico do escoamento com catalisadores: a) Esféricos. b) Trilobes. c) Quadrilobes 37
2.10 Modelo de um reator TBR evidenciando diferentes regiões de empacotamento das partículas. 38
2.11 Esquematização das distribuições dos empacotamentos 40
2.12 Exemplos de modelos de catalisadores comerciais. 41
2.13 Resultados da correlação de Martin (1978) proposta com dados experimentais. 42
2.14 Resultados da correlação de Mueller (1978) proposta com dados experimentais. 43
2.15 Influência do perfil de porosidade de Sun et al no escoamento em leito empacotado. 44
2.16 Comparação entre os modelos de distribuição radial de porosidade de Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011) e Nguyen et al. (2005). 46
2.17 Distribuição gaussiana da porosidade de Kuzeljevic (2010) 47
2.18 Distribuição do líquido em cada ânulo de coleta em função dos diferentes tipos de catalisadores utilizados. 48
2.19 Distribuidores e Coletores utilizados por Atta, Roy e K. D. P Nigam (2007) . . 49
2.20 Resultados da avaliação de maldistribuição de Atta, Roy e K. D. P Nigam (2007) 50
2.21 Detalhes da geometria de Ramajo et al. (2010) 51
2.22 Fração de volume do líquido. Esquerda: Abaixo do prato distribuidor. Direita: Na saída do domínio. 52
2.23 Arranjo do distribuidor de Hanusch et al. (2019). a) Arranjo padrão para DPD de 100 m^{-2}. b) Definição do valor de 'a' considerado para o cálculo do DPD . . 52
2.24 Resultados obtidos por Hanusch et al. (2019). a) fração volumétrica do líquido. b) Resultados do fator de maldistribuição. 53
2.25 Ajuste da qualidade de maldistribuição por DPD de Hanusch et al. (2019) . . . 54

3.1 Esquema do domínio físico do reator HDT considerado neste trabalho. 56
3.2 Modelo tridimensional do domínio proposto. 57
3.3 Resultados das espirais para diferentes números de revolução 59
3.4 Resultado da espiral de Fermat 60
3.5 Formas geométricas utilizadas na discretização espacial. 61
3.6 Abordagens de modelagem 64

4.1 Resultado da discretização do domínio 82
4.2 Distribuição de porosidade. a) Mapa. b) Perfil de Porosidade 84
4.3 Distribuição de porosidade nas faces dos elementos da seção transversal do leito. 85
4.4 Perfil da pressão relativa do leito. 86
4.5 Mapa da fração de volume da fase líquida no leito. 87
4.6 Distribuição do fluxo mássico a 8,74 m de altura do leito. a)Retangular b) Romboidal c) Radial d) Espiral e) Fermat 89
4.7 Mapa da fração mássica de diolefinas no leito. 92
4.8 Perfil da conversão de diolefina em olefina ao longo do leito. 93
4.9 Mapas da temperatura no leito. 94
4.10 Perfil da conversão média de diolefinas e da taxa de transferência de massa média de diolefinas na seção transversal. 95
4.11 Mapas da taxa de transferência de massa média de diolefinas na seção trasnversal do leito. 96
4.12 Mapas da taxa de transferência de nassa média das olefinas na seção transversal do leito. 97
4.13 Mapas da fração mássica média de Hidrogênio na fase líquida na seção transversal no leito. 99
4.14 Mapas da taxa de transferência de massa média do hidrogênio na fase líquida na seção transversal do leito. 100

Lista de Tabelas

2.1 Composição dos tipos de nafta . . . 21
2.2 Resumo da análise cinética da saturação de diolefinas . . . 25
2.3 Resumo da análise cinética de Araújo (2016) . . . 26
2.4 Composição da corrente utilizada por Araújo (2016) . . . 26
2.5 Informações para cálculo da constante de reação e da constante de adsorção dos compostos . . . 30
2.6 Resumo da análise cinética de Penteado et al. (2021) . . . 31
2.7 Valores das constantes utilizadas na correlação de Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011). . . . 45

3.1 Densidade de gotejamento DPD . . . 60
3.2 Dados cinéticos propostos por Penteado et al. (2021) . . . 68
3.3 Parâmetros de ajuste da rede neural de Piché et al. (2001). . . . 71
3.4 Parâmetros das equações de estado Ancheyta (2011). . . . 73
3.5 Composição em fração mássica das correntes . . . 78
3.6 Condições de contorno consideradas na entrada. . . . 78
3.7 Composição em fração mássica das correntes misturadas pós *Flash* na entrada do reator. . . . 79
3.8 Condições de contorno consideradas na entrada do reator. . . . 79
3.9 Modelos utilizados na simulação. . . . 80

4.1 Resultados do teste de efeito do refinamento da malha. . . . 82
4.2 Resultados de queda de pressão e retenção líquida . . . 86
4.3 Fator de maldistribuição do líquido - M_f . . . 90

Lista de Abreviações

Bi	Número de Biot.
BTX	Benzenos, toluenos e xilenos.
CFD	Fluidodinâmica computacional.
DPD	Densidade de Gotejamento.
FCC	Craqueamento catalítico fluidizado
GCI	Índice de convergência do Grid.
HDT	Hidrotratamento catalítico.
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer.
LHSV	Velocidade Espacial do Líquido por hora.
MTBE	Éter metil-terc-butílico
PPM	Partes por milhão.
PFR	*Plug flow reactor*.
SD	Saturação de diolefinas.
Sh	Número de Sherwood.
TBR	Reator de leito gotejante.
UDA	Unidade de destilação atmosférica
UCR	Unidade de coqueamento retardado

Lista de Símbolos Latinos

A	Fator pré-exponêncial
Ad	Constante de Adsorção
bp	aproximação de mudança de porosidade
C	Concentração [mol/L]
C_f	Concentração de diolefinas na alimentação [mol/L]
C_p	Concentração de diolefinas nos produtos [mol/L]
D	Diâmetro do reator.[m]
D_i	Difusividade da espécie i.
dp	Diâmetro da partícula[m]
Ea	Energia de ativação [kJ/kg]
H	Entalpia [kJ/kmol]
h	altura do leito
J	Fluxo líquido das espécies.
K	Coeficiente de arraste.
k	constante de reação.[s^{-1}]
M_f	Fator de maldistribuição.
m	Vazão mássica [kg/s]
N	Número de áreas.
P	Pressão [Pa]
p	Produtos
R	Constante universal dos gases [$m^3 Pa K^{-1} mol^{-1}$]
r_i	taxa de reação[mol/kg.s]
rc	raio [m]
rd	posição no raio [m]
T	Temperatura [K]
u	velocidade [m/s]
V	Volume [m^3]
v	volume molar. [m^3/mol].
Q	Propriedade analisada.
zr	Relação entre raio e diâmetro da partícula.
Z	Fator de compressibilidade.

Lista de Símbolos Gregos

α	Fator experimental da taxa de reação.
β	Fator experimental da taxa de reação.
γ	porosidade
Δ	Variação.
δ	Ângulo de ouro da espiral de Fermat.
ϵ	Porosidade.
ε	Retenção de líquido
ϕ	Angulação total.
ρ	Densidade $[kg/m^3]$
η	Efetividade
μ	Viscosidade [Pa.s]
Ω	Integral de colisão.
σ	Parâmetro influenciado pela pressão e pelo volume crítico.
Φ	Módulo de Thiele.

Sumário

1 Introdução **15**
1.1 Objetivos . . . 18
1.1.1 Objetivo Geral . . . 18
1.1.2 Objetivos Específicos . . . 18
1.1.3 Organização da Dissertação . . . 19

2 Revisão da Literatura **20**
2.1 Nafta . . . 20
2.1.1 Caracterização . . . 20
2.1.2 Contaminantes e Preocupações . . . 21
2.1.3 Hidrotratamento e o Efeito das Diolefinas . . . 22
2.2 Saturação de Diolefinas . . . 23
2.3 Reatores de Hidrotratamento . . . 31
2.4 Distribuição de porosidade . . . 37
2.5 Fator de maldistribuição . . . 46

3 Materiais e Métodos **55**
3.1 Materiais . . . 55
3.2 Métodos . . . 55
3.2.1 Domínio . . . 56
3.2.2 Modelagem Matemática . . . 63
3.2.3 Condições de Contorno . . . 77

4 Resultados e Discussões **81**
4.1 Teste de Independência de Malha . . . 81
4.2 Perfil de Porosidade . . . 83
4.3 Queda de Pressão e Retenção de Líquido . . . 85
4.4 Maldistribuição de líquido . . . 88
4.5 Reação Química . . . 91
4.6 Transferência de Massa . . . 95

5 Conclusões **101**
5.1 Considerações Finais . . . 101
5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros . . . 103

Referências bibliográficas **105**

A Primeiro Apêndice **110**

Capítulo 1

Introdução

A nafta é um derivado de petróleo bastante utilizado na indústria de resinas plásticas, solventes, borrachas e na produção de gasolina de alta octanagem. Sua importância destaca-se principalmente no campo das importações, que de 2010-2017 foi o segundo derivado de petróleo mais importado pelo Brasil, com um volume de 59,9 milhões de m^3, perdendo apenas para o diesel(ZUNEDA, 2018).

Segundo Beckstein e Santos (2020), a nafta é a principal materia prima do setor petroquímico do Brasil hoje, uma vez que o consumo das centrais petroquímicas do país que são baseadas na nafta é cerca de 10 milhões de toneladas por ano, com fornecimento parcial da Petrobras e parte por importações.

A origem da nafta pode ser de variadas fontes, o que irá afetar de forma direta sua composição. Naftas de destilação direta costumam ter um alto teor de cadeias saturadas, livres de olefinas e diolefinas, enquanto naftas de processos catalíticos como o craqueamento catalítico (FCC) e de processos de rejeito de carbono como a formação do coque, possuem teores consideráveis de cadeias insaturadas como as de diolefinas e olefinas(KOKAYEFF; ZINK; ROXAS, 2015).

Dentre os principais usos da nafta, destaca-se a reforma catalítica cujo objetivo é a produção de uma gasolina de alta octanagem (BECKSTEIN; SANTOS, 2020). No entanto, se tratando da produção de um combustível, existe uma preocupação com a composição do material e dos impactos ambientais que a combustão do mesmo pode ocasionar. Assim, existe o interesse de promover reações de desnitrogenação, dessulfurização entre outras remoções de impurezas.

Esses processos são comumente realizados em reatores de leitos fixos catalíticos, muitas vezes em escoamentos gotejantes, via hidrogenação. No entanto, a depender da composição da carga, a presença de diolefinas e olefinas pode acarretar em reações de polimerização, resultando em encrustamentos na região catalítica do leito, bem como um aumento considerável da temperatura, uma vez que reações de saturação de diolefinas e olefinas são altamente exotérmicas.

Desse modo, há o interesse em realizar a saturação das diolefinas em condições de operações mais brandas, preparando a nafta para posteriores hidrotratamentos. Assim, é de interesse da indústria entender a fluidodinâmica e a cinética das reações que ocorrem nos reatores de hidrotratamento e hidrogenação seletiva de diolefinas.

A realização de simulações fluidodinâmicas via CFD (*computational fluid dynamics*), é uma alternativa para a realização de estudos sobre escoamentos, conversões, variação de temperatura, pressão, velocidade e outras propriedades de interesse da indústria. Isso remove a necessidade de realizar testes com a instalação *in loco*. A ferramenta utiliza modelos matemáticos baseados em balanços de massa, momento e energia, de modo a representar os fenômenos físicos e químicos que ocorrem no reator.

Para uma boa representação fenomenológica destes reatores, é necessário a utilização de modelos robustos que possam se aproximar com precisão de resultados experimentais. A esses modelos matemáticos, é introduzido o efeito do perfil da distribuição da porosidade no leito. Assim, as equações de balanço do modelo afetadas pela porosidade, podem representar de forma abrangente e fidedigna o que se observa nos dados experimentais.

O equacionamento do efeito de distribuição de porosidade não é recente, como se pode observar nos estudos de Martin (1978). Porém, com o surgimento de novas formas de catalisadores, há a necessidade do desenvolvimento de novas modelagens que abranjam as diferentes geometrias que evoluíram ao longo dos anos. Percebe-se a evolução de modelos, partindo de Martin (1978), passando por Mueller (1978), Sun et al. (2000), até modelos mais atuais, que usam geometrias extrudadas trilobes, como os propostos por Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011).

Uma das características na qual os modelos de porosidade tem um grande impacto é a de distribuição do líquido no leito. A ineficiência em determinados projetos de reatores em distribuir o líquido de maneira equivalente e uniforme por toda sua extensão radial pode

proporcionar consequências indesejadas como baixas taxas de conversão, inutilização dos catalisadores e formação de pontos quentes ao longo do leito.

A fim de determinar essa característica, o fator de má distribuição é então calculado, sendo afetado por fatores como as propriedades de empacotamento, as dimensões da coluna, o carregamento do fluido e o arranjo da entrada inicial das fases líquidas e gasosa, destacando-se, assim, a importância de uma boa disposição das entradas.

De modo geral, os arranjos mais comuns encontrados na literatura possuem disposições uniformes, como os retangulares, que possuem espaçamento equivalente entre os pontos verticalmente e horizontalmente (tomando por referência a visão superior do distribuidor), o romboidal que possui uma inclinação de 60º na distribuição dos pontos e o radial e que parte da formação de circulos com os orifícios de entrada.

Desse modo, algumas questões são levantadas. Com a implementação de um modelo considerando as resistências de escoamento em um meio poroso, cinéticas de reações e transferência de massa, questiona-se:

- Quais os resultados de distribuição de porosidade ao se aplicar os efeitos propostos por Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011)?
- Qual o impacto de diferentes arranjos de entrada, mantendo-se a mesma área disponível?
- Qual o efeito do emprego de arranjos não usuais mas que possuem embasamento matemático quanto a disposição de pontos em uma circunferência?
- Como os diferentes arranjos podem afetar a queda de pressão e acumulo da fase líquida no leito?
- Existe correlação entre a conversão das diolefinas e o arranjo de entrada utilizado?

As questões apresentadas auxiliam na formulação de hipóteses a serem verificadas após a obtenção dos resultados, sendo elas:

- A equação dos efeitos de porosidade de Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011), ideal para partículas trilobes deve representar bem a distribuição das partículas no leito estudado, mantendo uma variação baixa da porosidade média na região central do leito e uma maior variação próxima a parede, como os demais estudiosos do tema propõem.
- Os arranjos de distribuidores mais comuns, como os retangulares e romboidais, apresentarão uma melhor distribuição da fase líquida ao longo do leito.

- Dentre os arranjos não usais, a espiral de Fermat poderá apresentar um bom resultado, uma vez que possui uma boa distribuição dos pontos e se trata de uma disposição geométrica de ocorrência natural.
- Espera-se pouca alteração nas caraterísticas de queda de pressão e acúmulo de líquidos uma vez que a vazão de entrada, velocidade e pressão de operação se mantiveram as mesmas em todos os arranjos.
- O arranjo dos distribuidores terão uma clara influência na conversão das reações, devido à diferença de distribuição do líquido.

Assim, nesta dissertação propõe-se o estudo da influência de diferentes arranjos de distribuidores de entrada na fluidodinãmica e cinética de um reator de hidrogenação seletiva de diolefinas presentes em uma carga de nafta.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o impacto das características geométricas do distribuidor de entrada em um reator de leito gotejante por meio de técnicas de fluidodinâmica computacional com a intenção de observar a influência na distribuição do líquido, no padrão de escoamento em um reator de escala industrial e seu impacto na conversão da saturação de diolefinas em nafta de craqueamento catalítico.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Selecionar e implementar, via código computacional, os modelos e balanços a serem utilizados no estudo, como resistências ao escoamento, arraste, transferência de massa, cinética e o efeito da distribuição de porosidade.
- Apresentar e avaliar os resultados da implementação dos efeitos de distribuição de porosidade no leito.
- Avaliar o efeito da distribuição de líquido do topo do reator a fim de determinar a influência da geometria de entrada com o fator de maldistribuição.

- Discutir a influência dos modelos matemáticos e da geometria de entrada na retenção de líquido e queda de pressão no leito.
- Apresentar os resultados das reações de hidrogenação seletiva das diolefinas e o impacto da distribuição da fase líquida no reator.
- Analisar o fenômeno de transferência de massa no reator diante das reações químicas e da influência dos diferentes pratos distribuidores.

Assim, o presente estudo, tem como principal intuito o estudo via fluidodinâmica computacional, de um reator em escala industrial de hidrogênação seletiva de diolefinas em nafta, utilizando modelos matemáticos da literatura e avaliando o efeito da alteração de diferentes arranjos de distribuição de carga no topo do reator. É esperado que os resultados obtidos possam determinar que os modelos propostos são coerentes com a literatura e que existe uma influência na consideração dos arranjos de entrada.

1.1.3 Organização da Dissertação

O conteúdo apresentado nos próximos capítulos seguem a seguinte disposição:

No **Capítulo 2** é apresentada a revisão da literatura, na qual estão dispostas alguns resultados de pesquisas envolvendo a temética da dissertação, como informações sobre as diolefinas e sua conversão, reatores de leito gotejante, distribuição de porosidade e maldistribuição de líquidos no leito.

No **Capítulo 3** são apontados os principais materiais utilizados no desenvolvimento do projeto, bem como o método utilizado para a construção do domínio, as equações e modelos utilizados, como a distribuição de porosidade, modelos de resistência ao escoamento, os modelos de transferência de massa, a cinética utilizada e por último as condições de contorno aplicadas na simulação.

O **Capítulo 4** traz os resultados obtidos com a metodologia proposta. São apresentados os resultados da malha utilizada, do perfil de porosidade, as características do escoamento, influência das geometrias de entrada na mádistribuição, os resultados cinéticos e de transferência de massa.

Por último o **Capítulo 5** apresenta as conclusões finais do trabalho, bem como sugestões de trabalhos futuros envolvendo o tema proposto.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

Esta seção dedica-se a apresentar os estudos disponíveis na literatura, fontes de referência para a produção deste trabalho. Assim, neste capítulo encontram-se dados sobre a nafta, o reator a ser utilizado em seu hidrotratamento, estudos sobre a distribuição de porosidade e as reações de principal interesse para esta dissertação.

2.1 Nafta

A nafta petroquímica é um derivado da destilação do petróleo, de ponto de ebulição de 38 a 200°C, utilizado principalmente na produção de eteno, propeno e também benzeno, tolueno e xilenos (BTX) EPE (2018). Segundo dados da EPBR, empresa de jornalismo em petróleo e energia, a produção de nafta no Brasil teve um aumento de 38,3% no ano de 2020 comparado com 2019, e uma redução de 49,8% da importação do produto para este mesmo período. Esse aumento na produção e queda na importação fez o Brasil se tornar, depois de alguns anos, novamente um exportador de nafta, com um volume de 76.997 m^3 exportados no ano de 2020 (DELGADO; GAUTO, 2021).

2.1.1 Caracterização

Em 2015, Kokayeff, Zink e Roxas (2015), publicaram um estudo abrangente sobre o processo de hidrotratamento de petróleo, no qual a nafta é categorizada em dois grupos distintos, sendo a nafta de destilação direta e nafta de coque. A nafta de destilação direta é uma nafta estabilizada, não exposta a nenhum processo catalítico ou de elevada temperatura e assim possui conteúdos desprezíveis de olefinas e diolefinas (KOKAYEFF; ZINK; ROXAS,

2015). Já a nafta de coqueamento retardado, é obtida a partir de processos de rejeito de carbono, como a produção do coque. Essa nafta, irá conter teores significativos de olefinas e diolefinas (KOKAYEFF; ZINK; ROXAS, 2015).

Quanto a composição da nafta, existe uma grande preocupação com a qualidade dos produtos derivados do petróleo. Em 2005, Tavares relatou que a qualidade do petróleo mundial está se deteriorando com o passar do tempo, resultando em teores de enxofre cada vez maiores, enquanto as legislações e consumidores vêm exigindo produtos com teores baixos ou livres desses compostos (TAVARES, 2005). A Tabela 2.1, mostra a composição de ambos os tipos de nafta descritas por Kokayeff, Zink e Roxas (2015), em relação aos principais compostos de interesse.

Tabela 2.1: Composição dos Tipos de nafta

	Nafta de Destilação Direta	Nafta de Coque
Enxofre (ppm em Massa)	500	5700
Nitrogênio (ppm em Massa)	10	150
Silício (ppm em Massa)	0	3-7
Diolefinas (%em Massa)	Negligenciável	3
Olefinas (% em Massa)	0	25

Fonte: Traduzido de (KOKAYEFF; ZINK; ROXAS, 2015)

Nota-se uma grande diferença entre ambas correntes de nafta. A nafta da destilação direta, possui um menor teor de enxofre e nitrogênio, e é praticamente ausente dos demais compostos. A nafta de craqueamento, possui um teor elevado de enxofre e nitrogênio. A presença de silício é oriunda de anti-espumantes dos processos de formação do coque, e traz um impacto nas reações de hidrotratamento, assim como as olefinas e diolefinas (KOKAYEFF; ZINK; ROXAS, 2015).

2.1.2 Contaminantes e Preocupações

O principal problema da queima de combustíveis no geral, está na presença de enxofre na sua composição, resultando em óxidos de enxofre SO_x, óxidos de nitrogênio NO_x devido ao nitrogênio presente no ar e de compostos particulados.

O NO_x , apesar de poder incluir outros composto, em geral é representado pelo óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO_2). Esses compostos são formados pela oxidação

do N_2 com o oxigênio durante a combustão (OKUBO; KUWAHARA, 2020). Segundo Okubo e Kuwahara (2020) esses compostos são poluentes do ar e induz à formação do smog fotoquímico, situação em que uma mistura de oxidos, nitrato sólido e sulfatos estão em alta concentração no ar e torna precária a condição de visibilidade (OKUBO; KUWAHARA, 2020).

No caso do SO_x , os óxidos de enxofre são geralmente representados pelo dióxido de enxofre (SO_2) e o trióxido de enxofre(SO_3), no entanto apenas o primeiro é observado como moléculas de gás, enquanto o segundo é tratado como material particulado (OKUBO; KUWAHARA, 2020). Os óxidos de enxofre também são vistos como poluidores do ar e um dos principais causadores do smog, juntamente com a chuva ácida de pH inferior a 5,6 (OKUBO; KUWAHARA, 2020).

Há ainda a preocupação com os efeitos causados pelo enxofre na própria estrutura utilizada na indústria de refino. No contexto da utilização de leitos catalíticos, a presença de enxofre pode ocasionar o envenenamento dos catalisadores via ligação à superficie, segregação e difusão na superfície, como mostram os estudos realizados por Zou e Yu (1991).

Além dos danos ao meio ambiente e ao processo de refino, diversos estudos apontam danos direto à saúde humana devido às emissões desses compostos. Os estudos de Brito et al. (2018) suportam a hipótese de que uma única exposição à exaustão da queima de diesel e biodiesel (que como a nafta, expelem NO_x e SO_x) pode levar á alterações inflamatórias cardiovasculares. Em 2012, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), declarou que a exaustão do diesel é carcinogênico para seres humanos, causando não apenas câncer de pulmão, mas também apontando evidências de conexões com o cancer de bexiga (TOLLEFSON, 2012). Desse modo, entende-se a necessidade do tratamento do combustível a fim de remover os compostos indesejados.

2.1.3 Hidrotratamento e o Efeito das Diolefinas

O processo utilizado para a remoção dos compostos indesejados é chamado de hidrotratamento. O hidrotratameno consiste em uma série de operações unitárias desenvolvidas em equipamentos como os separadores de gás, colunas de separação, trocadores de calor e reatores de hidrotratamento, sendo esse último discutido na seção 2.3.

Geralmente, o hidrotratamento é caracterizado pelo tipo de reação de hidrogenação a ser realizada, como o caso da hidrodessulfurização para remoção do enxofre e a hidrodesnitrogenação para remoção do nitrogênio. Esses processos requerem uma etapa de

mistura da nafta com o hidrogênio, aquecimento e então a introdução nos reatores de hidrotratamento.

No entanto, principalmente no caso da nafta de craqueamento, compostos como as diolefinas trazem uma grave complicação nessas reações. Os dienos, em geral, possuem uma facilidade em se polimerizar, formando gomas que incrustam nos reatores e auxiliam na desativação dos catalisadores (KOKAYEFF; ZINK; ROXAS, 2015).

Essas reações de polimerização são facilitadas nas temperaturas em que a hidrodessulfurização ocorre. Assim, para alimentações de naftas cuja concentração de diolefinas é considerável, é necessário passar a corrente por um reator que irá saturar as diolefinas em olefinas, minimizando o risco da formação das gomas (KOKAYEFF; ZINK; ROXAS, 2015).

Tendo em vista a existência dos problemas citados, entende-se a necessidade de estudos que contribuam para o controle das emissões indesejadas. No entanto, como abordado, a eficiência do controle das emissões depende diretamente da saturação das diolefinas presentes na nafta. Desse modo, este projeto aborda o uso de reatores de hidrotratamento para realizar a hidrogenação seletiva das diolefinas.

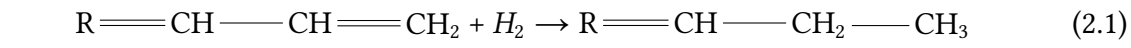
2.2 Saturação de Diolefinas

Afim de se obter uma boa eficiência nas reações de hidrodessulfurização, por exemplo, existe uma grande preocupação com o teor de diolefinas na corrente de alimentação. Segundo Lengyel, Magyar e Hancsok (2008), nas condições normais de operação da hidrodessulfurização, as diolefinas conjugadas irão polimerizar causando incrustrações no reator. Lengyel, Magyar e Hancsok (2008) ainda relata como esse incrustramento pode resultar num aumento significativo da queda de pressão. Araújo (2016), afirma também que esse problema pode gerar desativação dos catalisadores, afetando diretamente na remoção de enxofre e nitrogênio.

Outro ponto preocupante que justifica um processo específico para a saturação das diolefinas é a quantidade de energia liberada. Nos trabalhos de Araújo (2016), Kokayeff, Zink e Roxas (2015), Lengyel, Magyar e Hancsok (2008) são discutidos como as reações de hidrogenação são altamente exotérmicas. A combinação da saturação das diolefinas com a

saturação de olefinas, geraria uma grande quantidade de energia, aumentando o custo para o resfriamento do processo.

Um exemplo de reação de saturação de diolefinas é apresentado na Equação 2.1, onde a diolefina é representada por um alcadieno genérico, de radical R, com duplas ligações conjugadas e se encontra em reação com uma molécula de hidrogênio molecular (H_2), resultando então em uma olefina, representada por um alceno genérico de radical R.



$$R{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 \rightarrow R{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \tag{2.1}$$

Em 1992, Yui e Chan (1992) realizaram estudos da hidrogenação da nafta de craqueamento com catalisadores de níquel-molibdênio. Em seus estudos, foi proposto uma aproximação de pseudo-primeira ordem, em uma modelagem de um reator PFR, resultando na cinética apresentada nas Equações 2.2 a 2.4.

$$ln\left(\frac{C_f}{C_p}\right) = \frac{k(T)P^{\beta}}{LHSV^{\alpha}} \tag{2.2}$$

Sendo C_f e C_p as concentrações da diolefina nas correntes de entrada e nos produtos respectivamente , k a constante da reação em função da temperatura, P a pressão do reator, LHSV o volume líquido alimentado por hora por volume de leito. β representa um fator obtido experimentalmente que relaciona a dependência da taxa de reação com a pressão e α é determinado pela Equação 2.4:

$$k = A\ exp\ (-Ea/RT) \tag{2.3}$$

$$\alpha = \frac{ln[ln(C_f/C_{p1})/(C_f/C_{p2})]}{ln(LHSV_2/LHSV_1)} \tag{2.4}$$

Em que os subescritos 1 e 2 representam condições de testes diferentes. Utilizando 3 tipos de catalisadores diferentes, Yui e Chan (1992), fornecem as médias dos dados cinéticos dos 3 catalisadores para as duas condições de teste citadas, apresentados na Tabela 2.2.

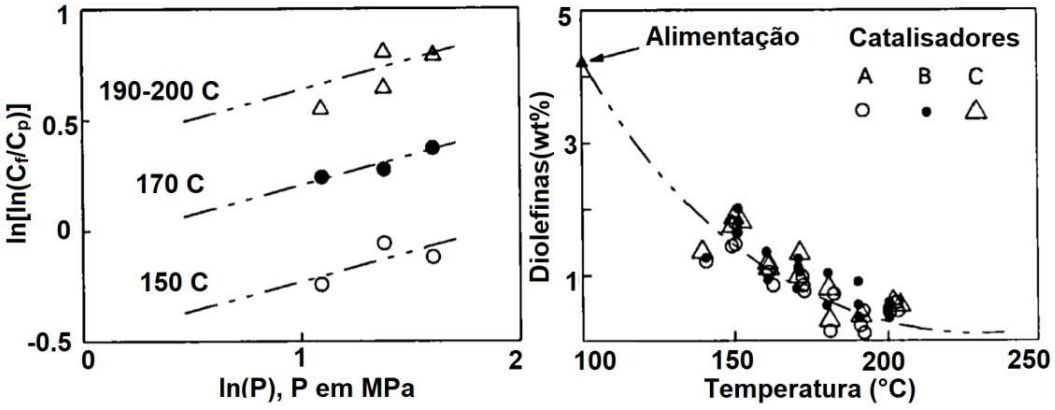
A Tabela 2.2 relaciona os parâmetros cinéticos necessários, como o fator pré exponencial (A), razão energia de ativação por constante ideal dos gases (E/R). Com esses dados Yui e Chan (1992), realizaram alguns estudos da influencia de fatores como pressão e temperatura,

Tabela 2.2: Resumo da análise cinética saturação de diolefinas

			Condição 1 (140-240 ° C)		Condição 2 (140-280 ° C)	
	α	β	ln (A)	Ea/R	Ln (A)	Ea/R
Diolefinas	0,38	0,26	7,11	3080	4,14	1816

Fonte: Adaptado e traduzido de (YUI; CHAN, 1992)

Figura 2.1: Influência da Pressão e da temperatura na conversão de diolefinas.



Fonte: Adaptado e traduzido de (YUI; CHAN, 1992)

comparando dados experimentais com o resultado analítico da solução de pseudo-primeira ordem proposta, como mostra a Figura 2.1.

Na Figura 2.1 nota-se que o aumento da temperatura favorece a conversão das diolefinas em olefinas e o perfil da solução analítica, aparenta ser uma boa aproximação dos resultados experimentais. No entanto, o aumento da pressão desfavorece a conversão das diolefinas, apresentando um perfil de aumento na relação de concentração da entrada pela concentração na saída.

Em 2004, BHASKAR et al. (2004), realizaram a modelagem de um reator em escala piloto e em escala , a fim de simular reações de hidrotratamento em um reator de leito gotejante (TBR). Dentre as reações citadas, os autores focaram na hidrodesnitrogenação, hidrodessulfurização, hidrodearomatização, hidro craqueamento, e por último a saturação de olefinas.

Tomando por base os estudos apresentados BHASKAR et al. (2004), em 2016, Araújo defendeu em sua dissertação que existe uma semelhança nas reações de saturação de diolefinas para olefinas em relação as reações de olefinas para compostos saturados. Assim,

Tabela 2.3: Resumo da análise cinética deAraújo (2016)

Reação	Ea_{SD}(J/mol)	$A_{SD,0}$	$\Delta Hr_{SD}J/mol$
Saturação de Diolefinas	20.000	0,75	-34.520

Fonte: Adaptado de (BHASKAR et al., 2004) por Araújo (2016)

Tabela 2.4: Composição da corrente utilizada por Araújo (2016)

Carga	UDA	UCR	Mistura
% na mistura	45	55	100
Olefinas	0	36,4	20
Diolefinas	0	7,3	4

Fonte: Adaptado de Araújo (2016)

Araújo (2016), propôs uma adaptação dos valores utilizados por BHASKAR et al. (2004), em uma cinética de primeira ordem.

$$r_{SD} = k_{SD} C_D \tag{2.5}$$

com r_{SD} a taxa de reação de saturação de diolefinas, k_{SD} a constante da reação de saturação e C_D a concentração de diolefinas. Sendo k_{SD} apresentado na Equação 2.6.

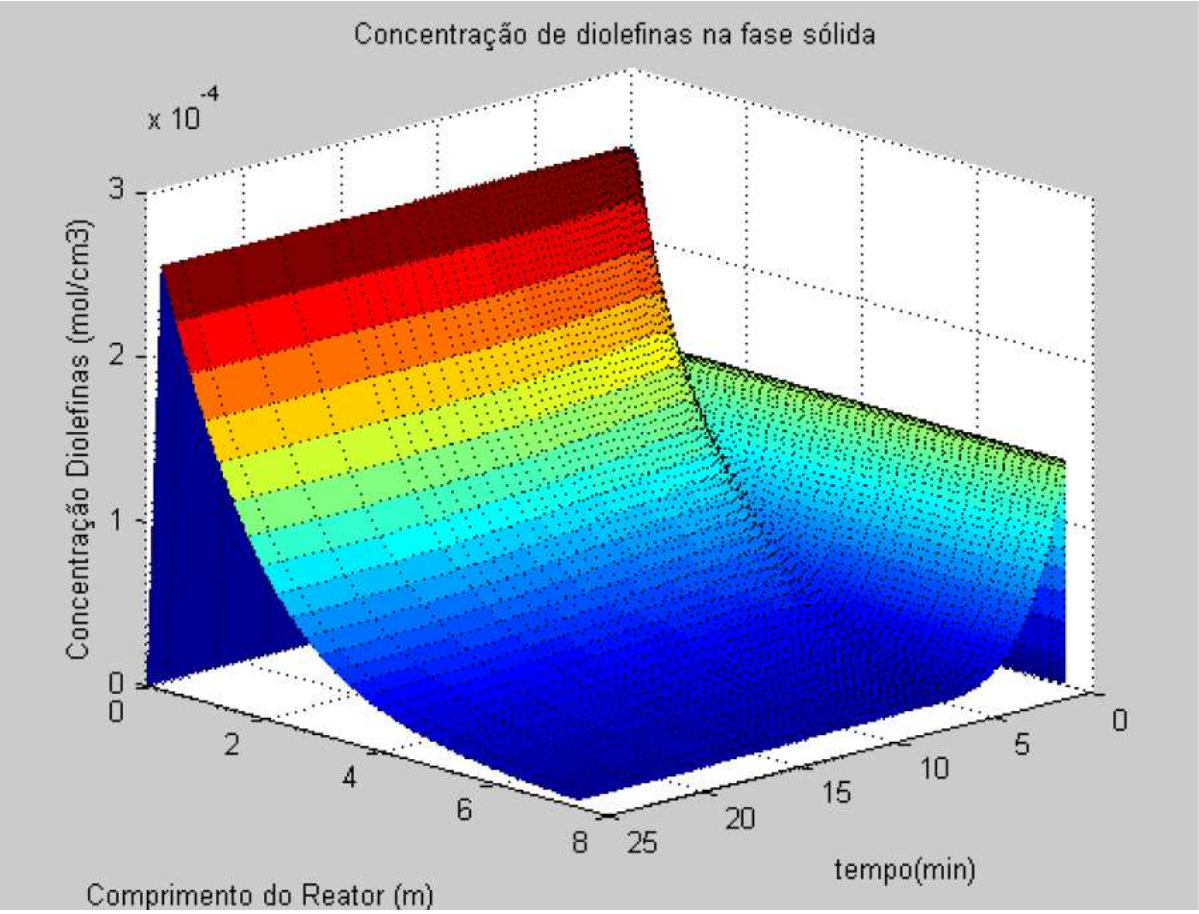
$$k_{SD} = A_{SD,0} exp\left(- \frac{Ea_{SD}}{RT} \right) \tag{2.6}$$

sendo $A_{SD,0}$ o fator pré exponencial, Ea_{SD} a energia de ativação da reação, R a constante dos gases ideias e T a temperatura.

Assim, os valores de BHASKAR et al. (2004) adaptados por Araújo (2016), encontram-se na Tabela 2.3.

Araújo (2016) afirma ainda que a escassez de dados em relação à reações ocorridas com nafta foi o principal motivo para a adaptação realizada e defende que os resultados obtidos em sua dissertação justificam a adaptação. Assim, a Tabela 2.4 abaixo, apresenta a composição considerada nos estudos de Araújo (2016). Vale ressaltar, que seu estudo consistiu de uma corrente misturando nafta de destilação direta ou destilação atmosférica (UDA), e a nafta de coqueamento retardado (UCR).

Figura 2.2: Concentração de Diolefinas ao longo do tempo e do comprimento do reator



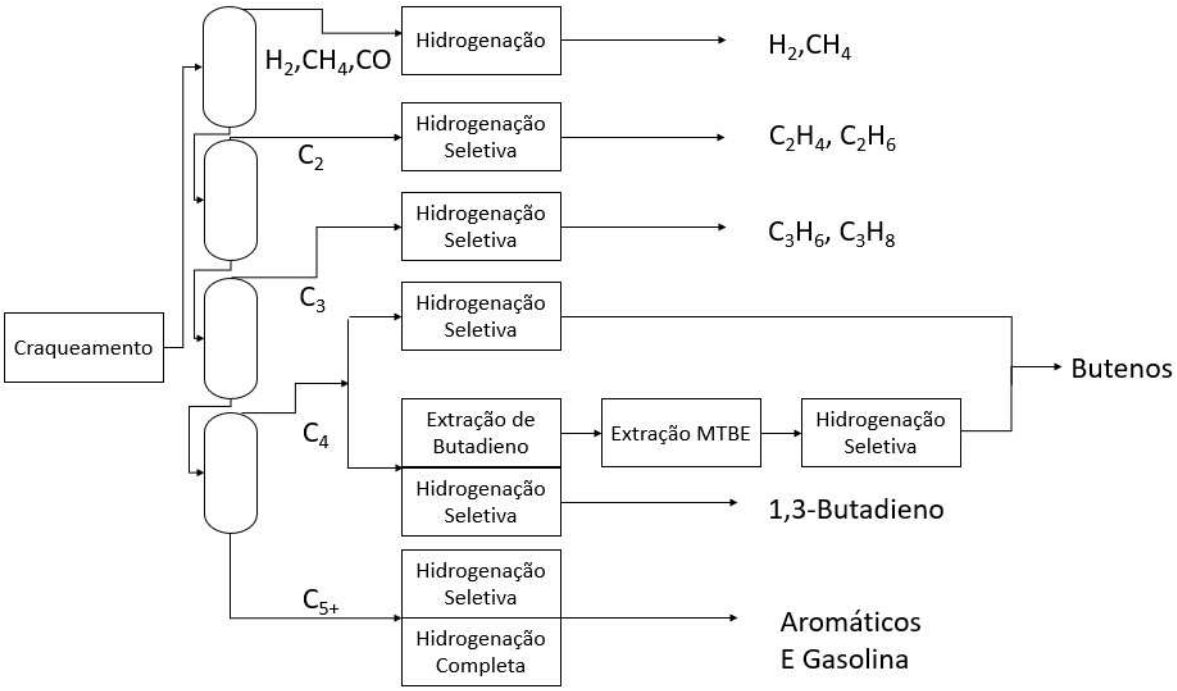
Fonte: Adaptado de (ARAÚJO, 2016)

As simulações numéricas realizadas por Araújo (2016) foram realizadas em software comercial, MATLAB, no qual para a conversão de diolefinas, o resultado se encontra apresentado na Figura 2.2.

A partir do resultado apresentado na Figura 2.2, pode-se perceber uma eficiência na redução da concentração de diolefinas, sendo convertida, então, em olefinas via saturação por hidrogenação. O aumento que se observa nos primeiros instantes é devido a concentração 0 de diolefinas considerada no início da simulação, e que ao receber o input da concentração da carga, gera a configuração apresentada na Figura 2.2 (ARAÚJO, 2016).

Em 2008, Arnold *et al.*, escreveram uma seção sobre hidrogenação seletiva de hidrocarbonetos, no capítulo referente às reações de hidrogenação do livro "*Handbook of Heterogeneous Catalysis*". A Figura 2.3 se trata da tradução do esquema proposto por Arnold, Dobert e Gaube (2008), retratando os principais hidrocarbonetos resultados do processo de craqueamento da nafta e os tipos de processos a que são submetidos.

Figura 2.3: Esquema dos tratamentos dos produtos oriundos do craqueamento de nafta.



Fonte: Traduzido de (ARNOLD; DOBERT; GAUBE, 2008)

Na Figura 2.3, estão relacionados hidrocarbonetos simples, compostos de 1 a 5 carbonos. Esses hidrocarbonetos podem ser alifáticos, ou cíclicos, quando possíveis, e podendo possuir apenas ligações simples ou conter ligações duplas e triplas. O C_3, por exemplo, pode se tratar desde propinos e propadienos (C_2H_2), que ao soferem hidrogenação seletiva resultarão em um propeno (C_3H_6), ou aos propenos (C_3H_6), que ao sofrerem hidrogenação seletiva resultarão em propanos (C_3H_8).

No caso do C_4, há etapas adicionais para o butadieno. O autor afirma que na formação de 1,3-butadieno, o primeiro passo é a extração dos butadieno usando um solvente polar, assim o viniletileno, 1-butino, e 2-butino são hidrogenados em butenos. Após isso, é feita a recuperação do iso-buteno, com uma reação com metanol, formando o MTBE, um aditivo de gasolina (ARNOLD; DOBERT; GAUBE, 2008).

Para o 1,3-butadieno, Arnold, Dobert e Gaube (2008), apresenta estudos de seletividade da hidrogenação parcial (diolefina em olefina) em relação a hidrogenação completa (diolefina em olefina e então em alcano). Segundo o autor, o uso de catalisadores do Grupo VIII de metais nobres, especialmente o paládium, Pd, pode proporcionar seletividades de até 100% para a formação de butenos em relação a formação de butanos.

A cinética proposta por Arnold, Dobert e Gaube (2008) se encontra na Equação 2.7, assumindo que a etapa determinandte é a quimiossorção ou dissociação do hidrogênio, onde

nota-se uma ordem maior do que 1 para o hidrogênio e uma ordem negativa para o 1,3-butadieno. O autor explica que uma ordem >1 para o hidrogênio é dado pelo bloqueio da superfície por espécies desidrogenadas. O bloqueio diminui a medida que há o aumento da pressão de hidrogênio (ARNOLD; DOBERT; GAUBE, 2008).

$$r = k p_{H_2}^{1,7} p_{C_4H_6}^{-0,7} \tag{2.7}$$

No caso da ordem negativa para o 1,3-butadieno, isso implica que um aumento de concentração diminui a taxa de reação. A explicação fornecida pelo autor é que a medida que a pressão parcial do alcadieno aumenta, há também um aumento da cobertura do composto pela superfície o que de forma geral é interpretado como um impedimento à quimiossorção hidrogênio (ARNOLD; DOBERT; GAUBE, 2008).

Os estudos com 1,3-butadienos, foram realizados usando catalisadores de paládio, com partículas de 20-30nm.Arnold, Dobert e Gaube (2008) relata ainda que a entalpia de reação da hidrogenação seletiva do alcadieno é de -124 $kJ.mol^{-1}$. Um ponto que deve ser ressaltado é o fato do autor afirmar que na ausência do alcadieno, a taxa de reação dos butenos em butanos segue a mesma cinética proposta para o butadieno Arnold, Dobert e Gaube (2008). Essa afirmação apoia o que foi proposto por Araújo (2016) em sua adaptação da cinética.

Gobbo et al. (2004), realizaram um estudo de modelagem e simulação de um reator de hidrogenação de acetileno. O acetileno, apesar de não ser uma diolefina, estava em uma mistura, representando a composição de insaturados na nafta, na qual entre os componentes se encontravam o propadieno, e o 1,3-butadieno, que são diolefinas e interessantes para o estudo em questão.

Assim, a fim de obter um modelo cinético das reações de hidrogenação dos insaturados, Gobbo et al. (2004), propõe o modelo cinético da Equação 2.8.

$$-r_j = \frac{k_j C_i C_H \rho_s (1-\varepsilon)}{[1 + (Ad_H C_H)^{1/2} + Ad_{CO} C_{CO}]^3} \tag{2.8}$$

C_i, C_H, C_{CO} são respectivamente a concentração do composto observado, do hidrogênio e do monóxido de carbono, sendo o último introduzido com o intuito de aumentar a seletividade do catalisador (GOBBO et al., 2004). ρ_s é a massa específica do sólido e ε a porosidade do leito. k_j é dado por uma expressão como a da Equação 2.6, onde os valores do fator pré-exponencial e da

Tabela 2.5: Informações para cálculo da constante de reação e da constante de adsorção dos compostos

Componente	Log $A_{0,j}$	Ei(kJ/mol)
Hidrogênio (m^3/kmol)	17,2	88,84
CO (m^3/kmol)s	10,2	41,66
Propadieno (m^6/kmol kgcat s)	-0,13	8,96
Metil-Acetileno (m^6/kmol kgcat s)	-0,494	4,40
Etileno (m^6/kmol kgcat s)	23,3	179,78

Fonte: Adaptado de Gobbo et al. (2004)

energia de ativação são dados na Tabela 2.5. E Ad_H e Ad_{CO} são respectivamente as constantes de adsorção do hidrogênio e do monóxido de carbono.

Duas observações devem ser feitas a respeito das informações acima. A primeira é a apresentação de duas grandezas distintas. Para o hidrogênio e o monóxido de carbono são fornecidos os valores das constantes de adsorção, já para os demais compostos têm-se o valor do fator pré-exponencial. O outro ponto é a ausência das informações do 1,3-butadieno, que foi negligênciado devido á sua baixa concentração na amostra estudada.

Os resultados apresentados por Gobbo et al. (2004), são voltados para o estudo do acetileno, no entanto, os autores fornecem os dados do desvio entre a concentração prevista pela Equação 2.8 e a concentração obtida experimentalmente. No caso da concentração do propadieno, o desvio relativo foi de 11,22 % (GOBBO et al., 2004).

Em 2021, em relatório interno desenvolvido em projetos privados da Universidade Estudal de Campinas, Penteado et al. (2021) apresentaram uma cinética de conversão de diolefinas baseadas na hidrogenação seletiva de pentadieno e hexadieno. A partir de dados experimentais, um ajuste de regressão linear foi aplicado aos valores disponíveis e obtida uma cinética de ordem 3/2 em relação a concentração de dienos e independente da pressão parcial de hidrogênio, com as informações dispostas na Tabela 2.6:

Uma vez que se tem o conhecimento da cinética esperada nas reações de saturação das diolefinas, é necessário, então, entender sobre os reatores de hidrotratamento, com ênfase nos reatores de leito fixo, no qual o projeto em questão se baseia.

Tabela 2.6: Resumo da análise cinética dePenteado et al. (2021)

Reação	$\frac{Ea_{SD}}{R}(\frac{kJ.K}{m^3 mol})$	$A_{SD,0}$	ΔHr_{SD}
Saturação de Diolefinas	3836,333	0,146058	-34.520

Fonte: Adaptado de Penteado et al. (2021)

2.3 Reatores de Hidrotratamento

Ao longo dos anos, diversas técnicas de remoção de compostos de enxofre e nitrogênio e também da saturação de olefinas e diolefinas, de combustíveis como o diesel, gasolina e nafta foram implementadas. Uma das técnicas aplicadas de forma mais extensiva no refino petroquímico, afim de remover esses compostos, é o hidrotratamento catalítico (HDT).

Ancheyta (2011) apresenta os principais reatores utilizados no hidrotratamento. Alguns exemplos são os reatores de leito fixo, leito móvel, leito fluidizado borbulhane e leito suspenso.

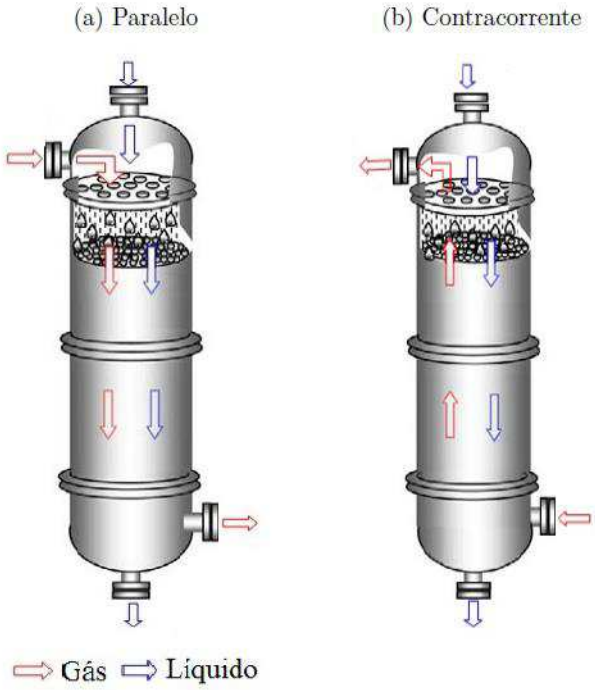
No entanto, enfoque desta dissertação se encontra nos reatores de leito fixo, mais especificamente em um arranjo do reator de leito fixo no qual são encontrados o hidrogênio e nafta em uma mistura gás-líquido, e os catalisadores na fase sólida, chamado de reator de leito gotejante (TBR – *trickle bed reactor*) (ANCHEYTA, 2011).

Além dos processos de hidrotratamento (hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenção, saturação de olefinas e diolefinas), os reatores de leito gotejante também são vastamente utilizados nos processos de oxidação de etanol, oxidação úmida de fenóis, oxidação de ácido fórmico, hidrogenação de diversas frações de petróleo, esterificações de acetona e butanol e reações de síntese *Fischer-Tropsch* (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

Os reatores TBR contemplam uma gama de reatores nos quais, comumente, a fase líquida escoa, ou goteja (de acordo com o regime de escoamento), sobre um leito catalítico em direção descendente, e a fase gás pode escoar tanto em direção descendente como ascendente. A direção do escoamento da fase gás depende do arranjo proposto como mostra a Figura 2.4 que traz uma representação do reator TBR em duas configurações diferentes.

Conforme mostra a Figura 2.4, tomando como exemplo o arranjo paralelo, as fases líquida (nafta) e gás (hidrogênio) passam por uma placa de distribuição, a fim de distribuir os fluidos no topo do leito e evitar a formação de caminhos preferênciais no escoamento. Além disso, Ancheyta (2011) afirma que nenhuma reação ocorre na fase gás e para que elas ocorram é

Figura 2.4: Arranjos de reatores do tipo gotejante (TBR). a) Paralelo; b) Contracorrente.



Fonte: Traduzido de (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011) p.121

necessário a transferência do hidrogênio da fase gás para a líquida, assim, se mostra de suma importância a boa distribuição da fase líquida ao longo do leito.

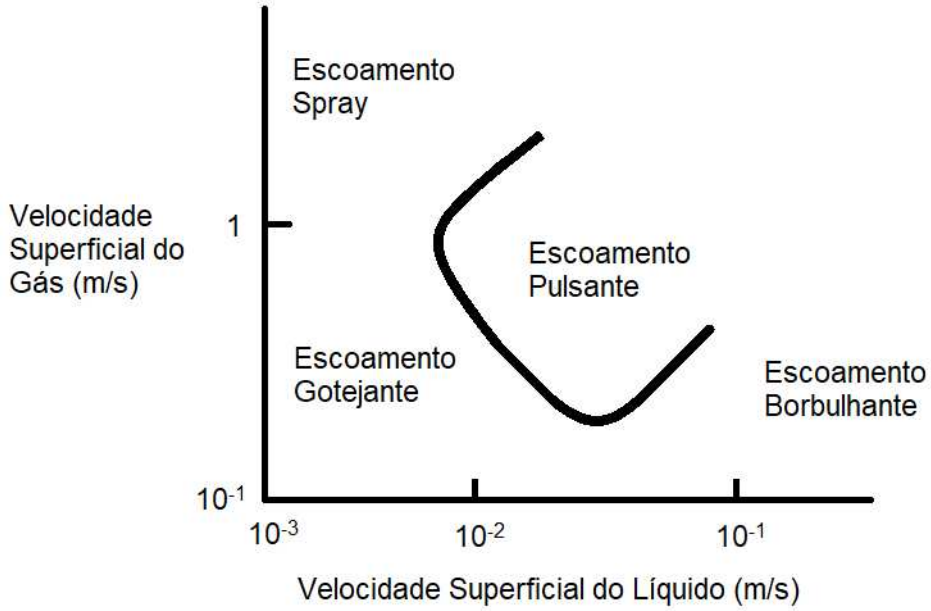
A intenção é promover o alcance do hidrogênio à superfície do catalisador, e isso é fortemente influenciado pelo grau de molhamento da superfície sólida Ranade, Chaudhari e Gunjal (2011).

Apesar do nome leito gotejante indicar o principal regime de escoamento, os reatores TBR possuem outros regimes de operação. A Figura 2.5 apresenta uma esquematização da relação entre a velocidade da fase gás e da fase líquida na determinação do tipo de escoamento.

O escoamento gotejante ocorre à baixas vazões de líquido e gás, e pode ser dividido em escoamento de molhamento parcial e molhamento completo, dependendo do quão baixa é a vazão de alimentação, o que afeta diretamente na fração de catalisadores molhados pela fase líquida (SAROHA; NIGAM, K. D. P., 1996). Neste regime, a fase gás é dita contínua e a fase líquida a fase dispersa (SIE; KRISHNA, 1998).

O escoamento pulsante é um regime instável onde há regiões em que a fase gás é continua e regiões onde a fase líquida é contínua (SIE; KRISHNA, 1998). Ocorre quando em velocidades moderadas da fase líquida são formadas regiões de acúmulo do combustível, que são então rompidas pela a alta velocidade do gás, formando os pulsos (SAROHA; NIGAM, K. D. P., 1996).

Figura 2.5: Regimes de escoamento dos reatores TBR em função das velocidades dos fluidos



Fonte: Traduzido e adaptado de (SIE; KRISHNA, 1998) p.206

O escoamento spray, semelhante ao gotejante, a fase gás é contínua e a líquida dispersa. Devido à alta velocidade do gás, o líquido escoa em pequenas gotículas (SAROHA; NIGAM, K. D. P., 1996). Já o escoamento borbulhante ocorre quando a fase líquida é contínua e predominante, enquanto a fase gás, sendo a fase dispersa, ao escoar forma bolhas ao longo do reator (SAROHA; NIGAM, K. D. P., 1996).

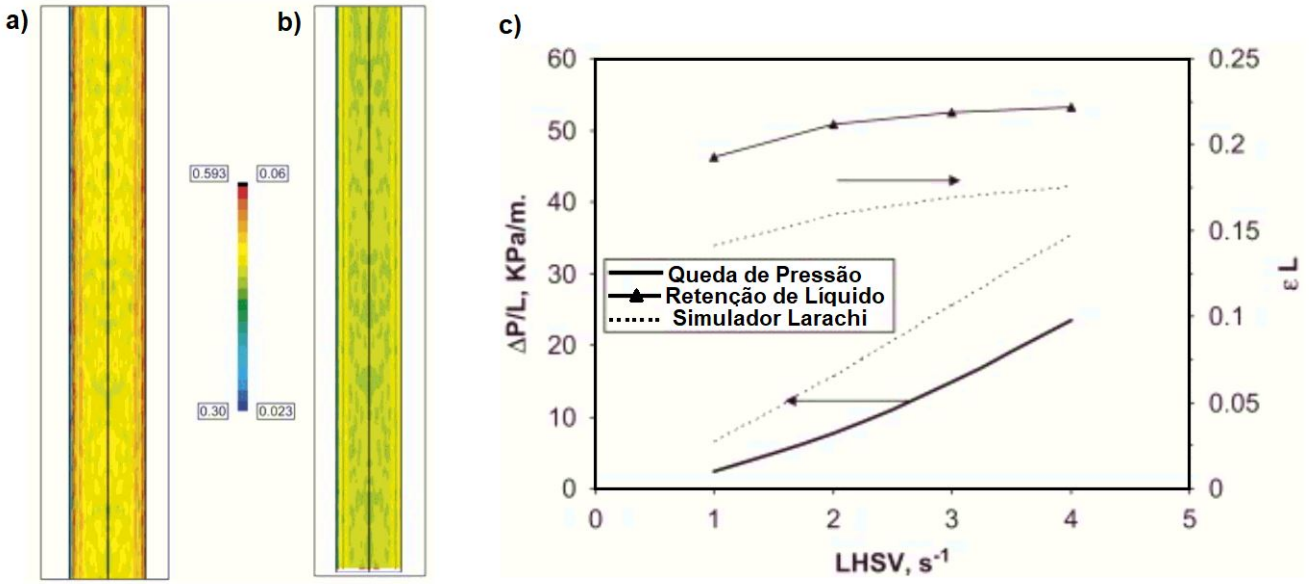
Gunjal e Ranade (2007) propuseram o estudo de reatores TBR em escala laboratorial e em escala comercial, evidenciando o avanço tecnólogico da época. Em seus estudos, avaliaram características do escoamento, como a queda de pressão e retenção de líquido e a conversão de alguns hidroprocessamentos, como a hidrogenação de Tri, Di e Mono aromáticos.

Para a escala comercial, os autores consideraram um reator de 8m de altura e 1,9m de diâmetro, com partículas de 1,5mm de diâmetro, e uma porosidade média de 0.36. A razão da velocidade do líquido por volume disponível de leito, LHSV, foi variada de 1 a 5 h^{-1}, bem como a pressão de operação de 20 a 28 MPa e de temperatura de 573 a 693K.

A Figura 2.6 apresenta alguns dos resultados das características do escoamento do reator em escala comercial de Gunjal e Ranade (2007). Os contornos apresentados nas Figuras 2.6(a) e 2.6(b) representam as frações volumétricas da fase sólida, catalisador, e fase líquida, respectivamente.

A Figura 2.6(c) apresenta uma comparação dos resultados de Gunjal e Ranade (2007) com o simulador de Larachi, um simulador construído usando redes neurais de diversos dados de

Figura 2.6: Características do escoamento em escala comercial deGunjal e Ranade (2007). a)Contorno da fração volumétrica de sólidos. b) Contorno da fração volumétrica de líquidos. c) Queda de Pressão e Retenção de Líquidos para diferentes valores de LHSV



Fonte: Traduzido de (GUNJAL; RANADE, 2007)

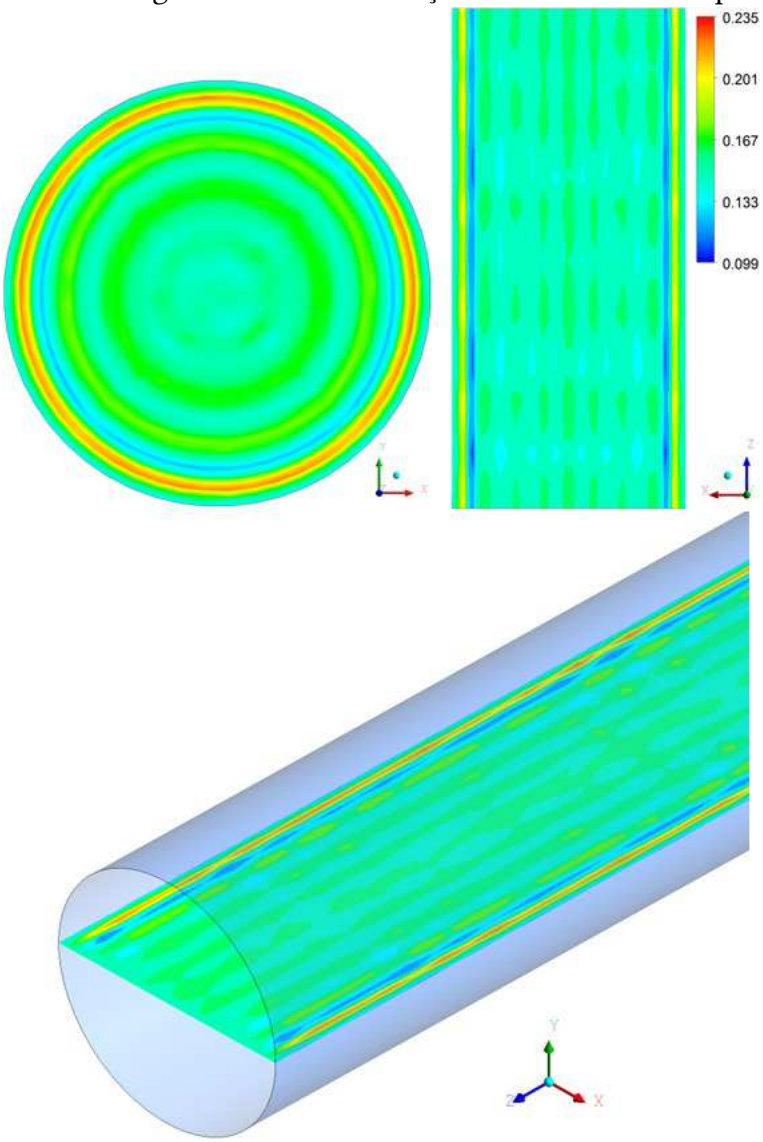
reatores TBRs. Os resulados de Gunjal e Ranade (2007) apontam uma forte inflência do LHSV na queda de pressão por metro de leito, e pouca variação na retenção de líquido.

Silva et al. (2017), realizaram uma análise da fluidodinâmica e das reações em um reator de hidrotratamento de óleo diesel, avaliando parâmetros como conversão, hold up (razão entre volume de líquido e volume do leito catalítico) e queda de pressão para diferente condições de operação dos reatores, concluindo que a razão de alimentação da fase líquida em relação ao volume disponível do reator (LHSV) é uma das condições que têm maior impacto nesse parâmetro.

A Figura 2.7 apresenta os contornos de fração volumétrica da fase líquida do trabalho de Silva et al. (2017), em que nota-se a característica gotejante evidenciada pela intermintência das frações volumétricas.

Em 2020, com intuito de avaliar a influência da temperatura e do formato dos catalisadores nas reações e difusão dos reatores de hidrodessulfurização, Zhao et al. (2020) realizaram um acoplamento dos modelos de reatores de leito gotejante não isotérmicos com modelos de catalisadores. O trabalho foi realizado em uma escala piloto e alguns dos resultados são apresentados na Figura 2.8.

Figura 2.7: Perfil de fração volumétrica do Líquido.



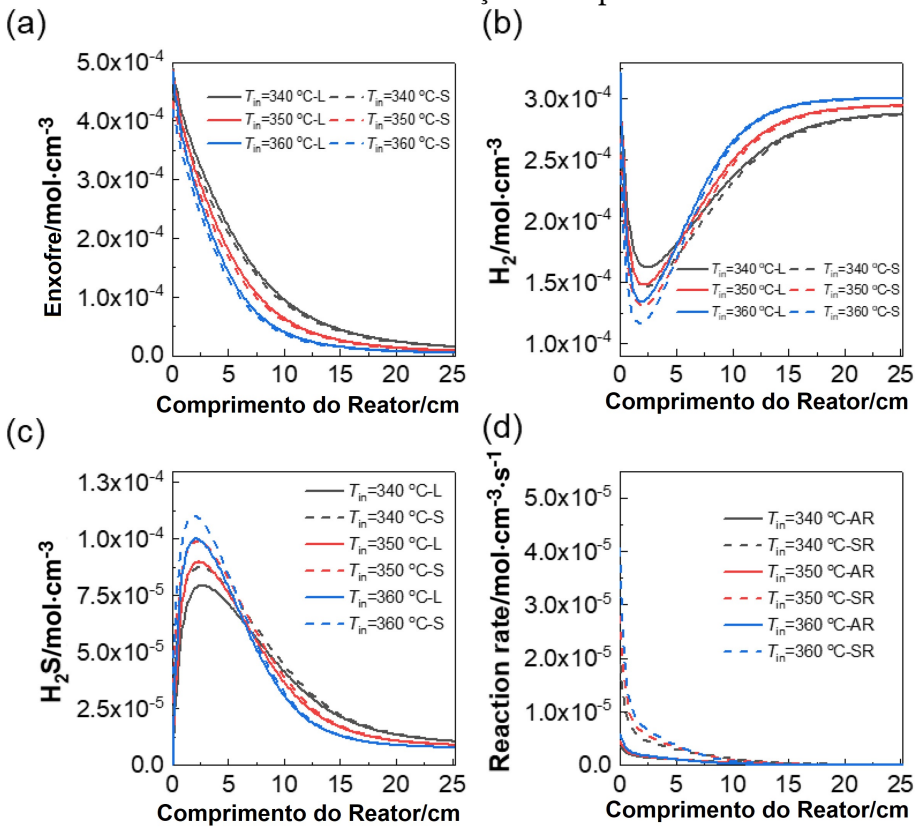
Fonte: Adaptado de (SILVA et al., 2017)

Na Figura 2.8 as letras L e S significam a fase Líquida e a superficie do catalisador. AR representa a média da taxa de reação e SR a taxa de reação na superfície dos catalisadores. A Figura 2.8(a) aponta o consumo de enxofre, reagente limitante da reação. Como esperado, o aumento da temperatura resulta em um consumo mais rápido deste reagente.

A Figura 2.8(b) apresenta a concentração de hidrogênio, com um rápido declínio na entrada, devido a taxa de reação possuir uma maior influência do que a transferência de massa do H_2 nessa região do leito. Com o consumo do enxofre, a transferência de massa do H_2 passa a ser mais influente, voltando a aumentar a concentração de H_2 na fase líquida.

O mesmo comportamento é observado na Figura 2.8(c), do sulfeto de hidrogênio, produto da reação. Na entrada do reator, há um rápido incremento da concentração de H_2S, onde a taxa

Figura 2.8: Efeito da Temperatura nos perfis de concentração e taxa de reação. a) Concentração de enxofre. b)Concentração de Hidrogênio. c) Concentração de sulfeto de hidrogênio. d)Taxa de reação média no catalisador e taxa de reação na superfície do catalisador.



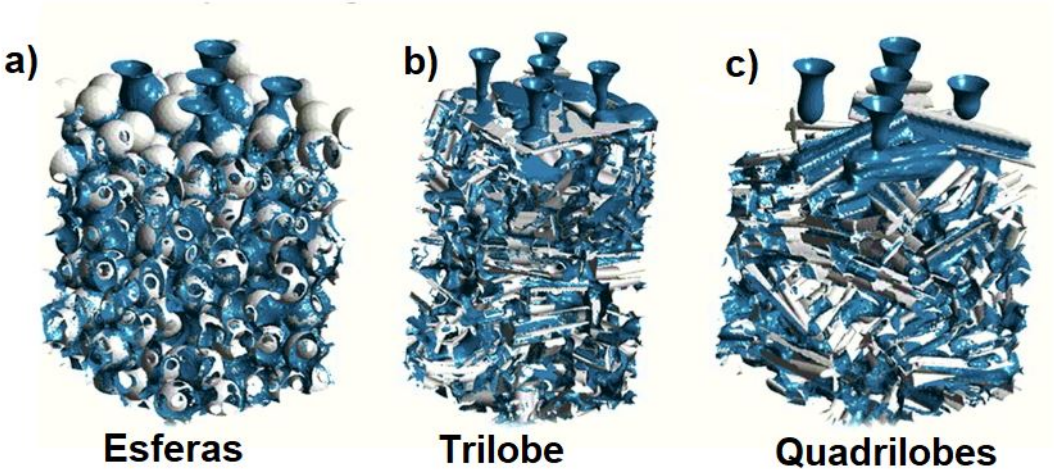
Fonte: Adaptado de (ZHAO et al., 2020)

de reação tem maior influência do que a transferência de massa. No entanto, quando a reação desacelera, devido ao consumo do enxofre, a transferência de massa de H_2S passa a ter mais influência que a reação e diminui a concentração de H_2S passando-o da fase líquida para a fase gasosa até o equilíbrio de fases. A diminuição da taxa de reação, fica evidênciado na Figura 2.8(b)

Em 2022 Bouras et al. (2022), realizaram um estudo da caracterização hidrodinâmica de um reator de leito gotejante para diferentes tipos de catalisadores, avaliando queda de pressão, retenção de líquido e eficiência de molhamento desses diferentes catalisadores. A Figura 2.9 apresenta um dos resultados obtidos, avaliando o perfil isovolumétrico do escoamento para os diferentes tipos de catalisadores.

A Figura 2.9 permite observar o comportamento do fluido em torno dos catalisadores. Esse tipo de abordagem para estudos de CFD costumam requerer bastante poder computacional, pois implicam em uma malha com maior quantidade de elementos. Assim, muitas vezes, o

Figura 2.9: Perfil Isovolumétrico do escoamento com catalisadores: a) Esféricos. b) Trilobes. c) Quadrilobes



Fonte: Adaptado de (BOURAS et al., 2022)

tratamento da porosidade é dado de forma matemática, com as características da forma do catalisador dada pelas suas dimensões, como será visto na seção 2.4.

Esses estudos mais recentes apresentam diferente modelagens dos reatores de leito gotejante. Uma grande diferença entre os tratamentos são as formas com que o meio poroso é trabalhado. Assim, busca-se explorar estudos sobre os perfis de porosidade e sua influência sobre os reatores de hidrotratamento.

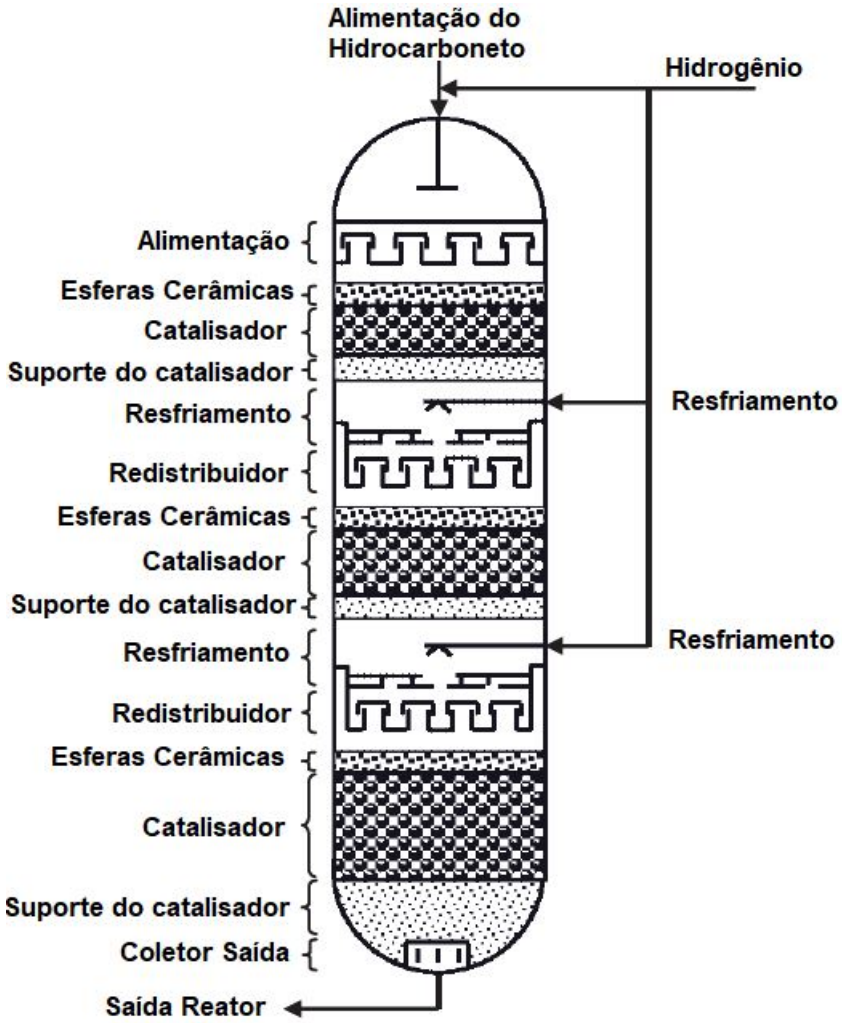
2.4 Distribuição de porosidade

O desenvolvimento do design ideal de um reator de hidrotratamento requer, principalmente, a otimização do contato das fases líquidas e sólidas dispostos no leito, tempo de residência adequado e a possibilidade de distribuir o calor das reações sem causar a desativação do catalisador (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011)

Ranade, Chaudhari e Gunjal (2011) citam ainda os principais fatores considerados ao se desenvolver um design de um reator com o leito empacotado: Queda de pressão, área de superfície específica, distribuição do tempo de residência, retenção de líquido, transferência de calor e de massa.

Desse modo, a fim de se obter a máxima eficiência possível dos fatores citados, os catalisadores têm papel fundamental nos resultados. Não apenas por sua funcionalidades em acelerar as reações químicas, mas também por suas característicias físicas como tamanho,

Figura 2.10: Modelo de um reator TBR evidenciando diferentes regiões de empacotamento das partículas.



Fonte: Traduzido e Adaptado de (ANCHEYTA, 2011)

forma, densidade, area de superfície por unidade de volume e características da superfície, uma vez que as mesmas terão influência na distribuição de porosidade do leito e, por consequência, trarão diferentes efeitos nos fatores citados por Ranade, Chaudhari e Gunjal (2011).

Um exemplo das diferentes funcionalidades das partículas no leito é apresentado na Figura 2.10, a qual evidencia diferentes regiões de empacotamento no reator. As zonas preenchidas com as esferas cerâmicas, segundo Ramajo et al. (2010), possuem a função de auxiliar na distribuição do líquido no topo do reator. Além disso, essa zona, pode atuar como uma zona de amortecimento, impedindo a movimentação dos catalisadores da zona reativa. Já a zona de suporte auxilia na sustentação os catalisadores e interrompe a zona reativa antes da saída do reator

Com o intuito de se estudar a distribuição de porosidade, é importante, no entanto, entender como os catalisadores encontram-se organizados dentro do leito, seja por meio de uma distribuição aleatória ou estruturada como demonstrado na Figura 2.11. Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011) trazem, também, as denominações *sock* para a distribuição randômica e *dense* para uma distribuição que busca atingir uma horizontalidade máxima.

Trabalhos como de Tukan e Hanika (1992) já demonstravam a relevância da distribuição estruturada, *dense*:

> "A estrutura de um leito com partículas regularmente orientadas exibem uma influência mais positiva na hidrodinâmica em comparação com o carregamento *sock* tradicional. As principais vantagens consistem na uniformidade da distribuição da vazão do líquido e em maiores valores de rentenção, o que leva a uma melhor eficiência de contato entre as fases no sistema e segurança de operação à respeito da possibilidade de formação de pontos quentes.(...)"

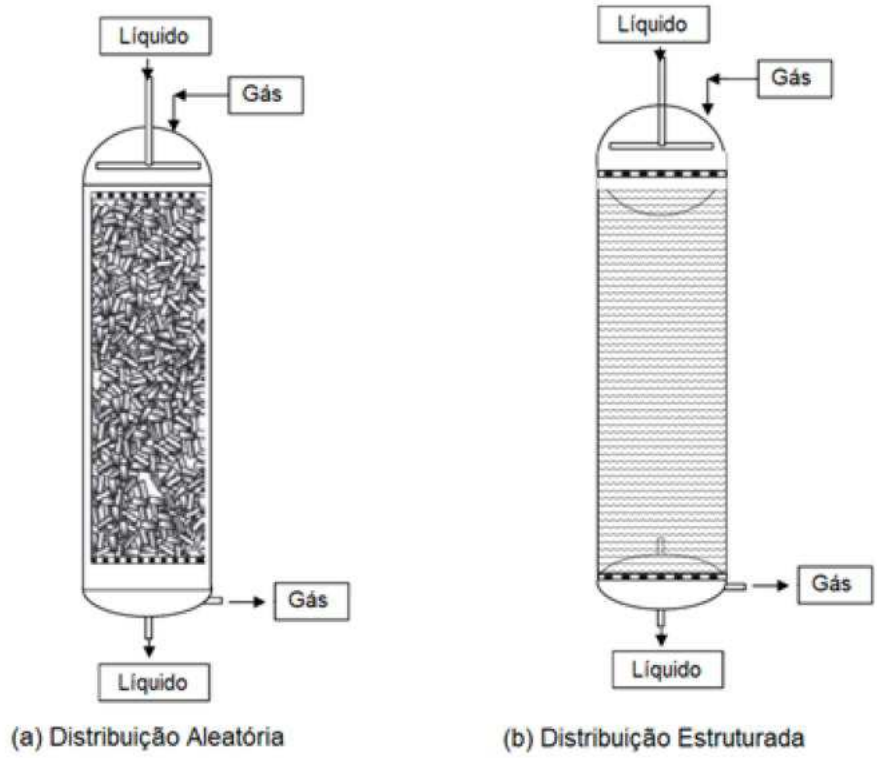
Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011) afirmam ainda que existe uma certa popularidade no método *dense*, e que a utilização do mesmo é capaz de aumentar em 20% a densidade de carregamento do reator.

No entanto, o método *sock*, ou de distribuição aleatória, é o mais utilizado em aplicações de engenharia, uma vez que possui menor custo e empacotamento mais simples ((QIAN et al., 2019)) além de possuir um processo de carregamento facilitado (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

Trabalhos como os de (CHENG et al., 2020), (WANG et al., 2020), (QIAN et al., 2019), (DAS; DEEN; KUIPERS, 2017), mostram ainda atual relevância do empacotamento em distribuição aleatória, *sock*, uma vez que a mesma continua sendo utilizada nos experimentos e simulações de análise de transferência de calor, perfil de vazão e outros parâmetros.

Segundo Ranade, Chaudhari e Gunjal (2011), geralmente, os catalisadores são partículas esféricas, cilíndricas, extrudados, trilobos ou quadrilobos. A Figura 2.12 traz uma adaptação dos principais modelos comerciais apontados por Palmisano et al. (2005). “A escolha do tamanho e forma dos catalisadores é normalmente baseada na queda de pressão desejada do sistema, além de características de transporte como transferência de massa e calor.” (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

Figura 2.11: Esquematização das distribuições dos empacotamentos: a) Aleatória; b) Estruturada.



Fonte: Traduzido de (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011)

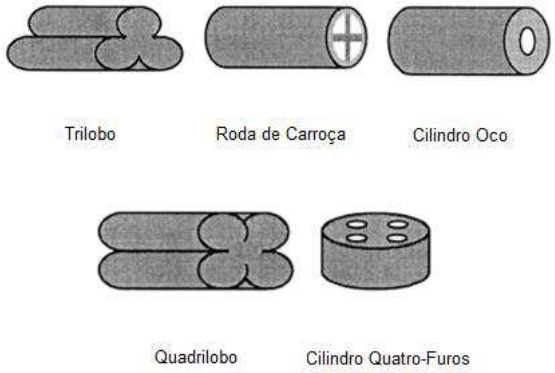
Em 2014, Janecki, Burghardt e Bartelmus, analisaram por meio de simulações numéricas a influência do perfil de porosidade nos principais parâmetros dos reatores TBR, trazendo uma coleção de modelos encontrados na literatura. Os modelos são apresentados em seguida, com seus equacionamentos e resultados obtidos.

Em 1978, Martin publicou um trabalho sobre transferência de massa e calor de partículas para fluidos em baixo número de Peclet em leitos empacotados. Em seu trabalho ele propõe um modelo para apresentar a distribuição radial da porosidade, levando em consideração partículas esféricas uniformes.

$$\epsilon = \epsilon_{min} + (1 + \epsilon_{min})z^2, (-1 \leq zr \leq 0) \tag{2.9}$$

$$\epsilon = \epsilon_b + (\epsilon_{min} - \epsilon_b)e^{-zr/4} cos\frac{\pi}{A_p} z, z > 0 \tag{2.10}$$

Figura 2.12: Modelos de Catalisadores Comerciais.



Fonte: Traduzido de (PALMISANO et al., 2005)

sendo ϵ e ϵ_B, respectivamente, a porosidade e o empacotamento médio do leito, e ϵ_{min} é o menor valor de porosidade. A_p é um dado empírico fornecido pelo autor de acordo com a relação diâmetro do reator (D) e diâmetro da partícula (d_p). zr é dado por uma relação onde:

$$zr = 2(rd/d_p) - 1 \tag{2.11}$$

com rd sendo a posição radial em que se é feito o cálculo.

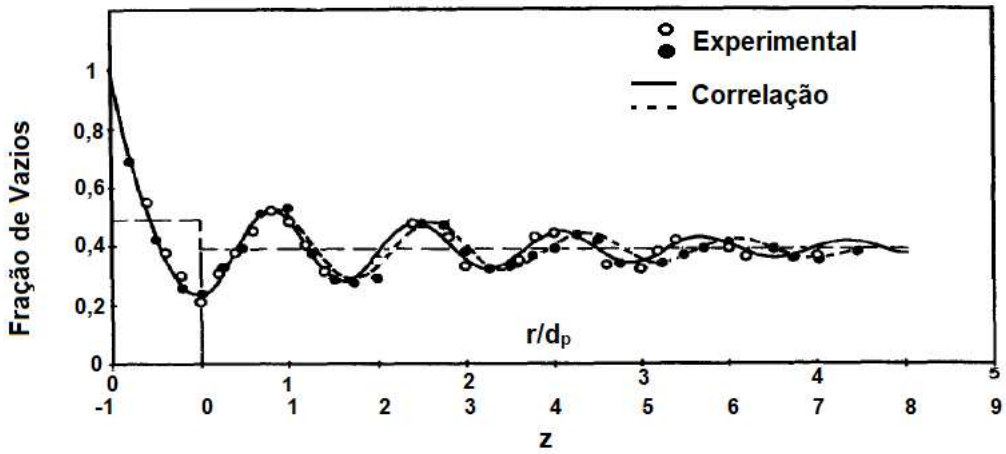
Nota-se que o modelo proposto por Martin (1978), é dividido em duas seções. Martin trabalha com o diâmetro da esfera como uma medida de espaço radial. Para distâncias equivalentes até meio diâmetro da partícula, é utilizado a Equação 2.9, já para distâncias superiores a meio diâmetro, usa-se a Equação 2.10. Os resultados são apresentados na Figura 2.13 em comparação com os resultados experimentais.

A partir da correlação proposta por Martin (1978), nota-se o uso da função cosseno para promover as oscilações esperadas no perfil da porosidade, como observado nos pontos experimentais. A correlação traz uma boa aproximação para os resultados esperados, no entanto, estudos mais atuais, envolvendo partículas esféricas, optam para o uso do modelo proposto por Mueller (1978) apresentado mais adiante.

Em 1990, Hunt e Tien, ao estudarem a transferêcia de calor e massa em escoamentos não darcianos em leitos empacotados, mostraram ser necessária uma formulação que demonstrasse o comportamento da porosidade próximo às regiões das paredes e, assim, para a distância do primeiro diâmetro de partícula, a seguinte correlação é proposta:

$$\epsilon = \epsilon_b + [1 + a * exp(-bp * rd)] \tag{2.12}$$

Figura 2.13: Resultados da correlação de Martin (1978) proposta com dados experimentais.



Fonte: Traduzido e adaptado de (MARTIN, 1978)

com "a" dado como um valor empírico fornecido de modo que faça com que a porosidade (ε) seja igual a 1 na parede e "bp" é uma aproximação da mudança da porosidade.

Hunt e Tien (1990) não apresentam resultados em comparação experimental e da correlação, para que seja avaliada a sua validade. No entanto, na formulação proposta, o valor de "bp" pode ser alterado para representar partículas esféricas (bp=6) ou partículas irregulares ou não uniformes (bp=8)(HUNT; TIEN, 1990).

Em 1992, Mueller propôs, a partir de dados experimentais, uma correlação empírica para a distribuição de partículas esféricas e uniformes. O estudo é voltado para leitos fixos com uma razão de diâmetro do reator por diâmetro da partícula (D/dp) ≥ 2,02.

$$\epsilon = \epsilon_b + (1 - \epsilon_b) J_0(ar*) e^{-br} \tag{2.13}$$

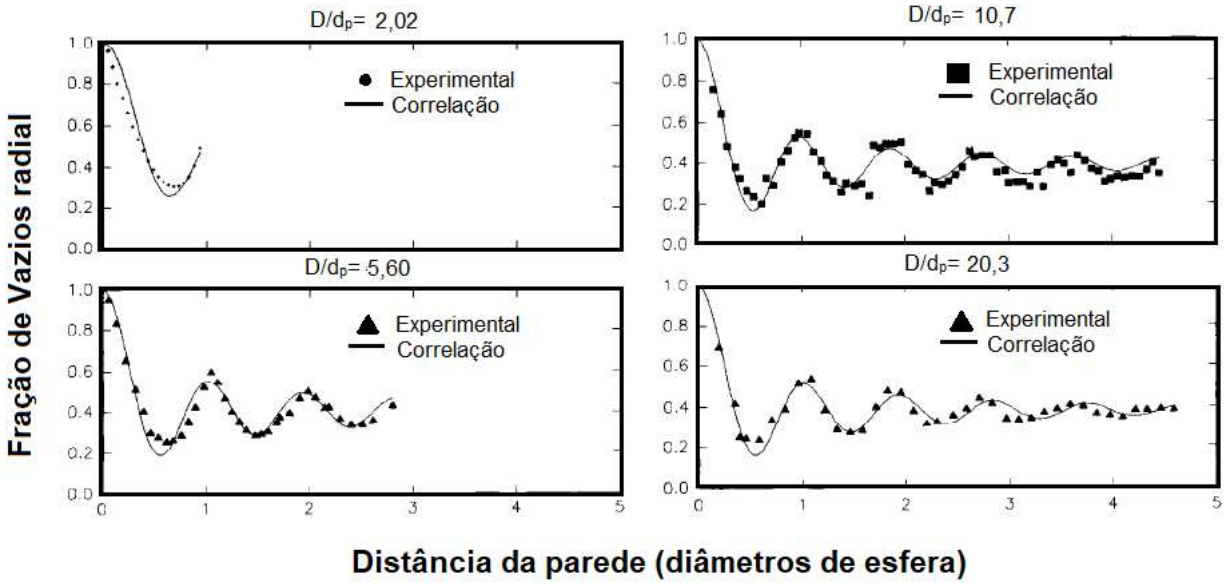
onde,

$$a = 7,45 - \frac{3,15}{D/d_p}, para\ 2,02 \leq \frac{D}{d_p} \leq 13,00 \tag{2.14}$$

$$a = 7,45 - \frac{11,25}{D/d_p}, para \frac{D}{d_p} \geq 13,00 \tag{2.15}$$

$$b = 0,315 - \frac{0,725}{D/d_p} \tag{2.16}$$

Figura 2.14: Resultados da correlação de Mueller (1978) proposta com dados experimentais.



Fonte: Traduzido e adaptado de (MUELLER, 1978)

$$r* = \frac{rd}{d_p}, em \frac{r}{d_p} \geq 0 \tag{2.17}$$

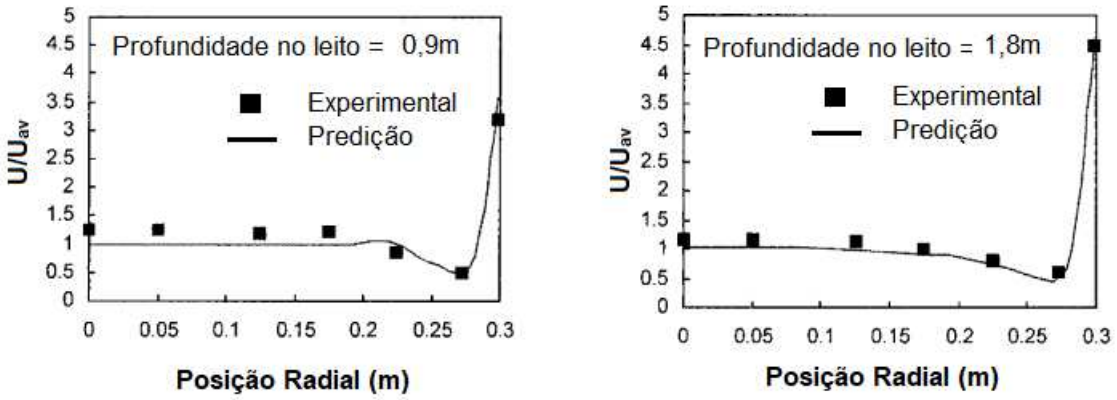
sendo rd a posição radial, d_p o diâmetro da partícula, D o diâmetro do reator, ε e ε_b respectivamente a porosidade e a porosidade média do leito. Nota-se também o uso de uma função de Bessel de ordem 0, afim de obter as oscilações condizentes com a distribuição de porosidade. Os resultados dessa formulação podem ser observados na Figura 2.14.

Nota-se, em um primeiro momento, uma ótima correspondência em relação aos dados experimentais utilizados. O modelo possui uma boa acurácia para esses tipos de partículas e ainda é vastamente utilizado em trabalhos que lidam com catalisadores esféricos.

Em 2000, Sun *et al.*, publicaram um trabalho sobre modelagem e simulação em colunas empacotadas com distribuição aleatória de partículas. No trabalho apresentado pelos autores, a importância da distribuição de porosidade é destacada, principalmente na região próxima às paredes, onde há a maior variação.

Para representar essa variação, Sun et al. (2000), apresentam uma correlação modificada de Vortmeyer e Schuster (1983), para incluir a possibilidade de lidar com partículas de outros formatos que não apenas os esféricos, onde a oscilação é dada por uma função exponêncial de decaimento.

Figura 2.15: Influência do perfil de porosidade de Sun et al no escoamento em leito empacotado.



Fonte: Traduzido e adaptado de (SUN et al., 2000)

$$\epsilon = 1 - (1 - \epsilon_b)\left\{1 - exp\left(- 2\left(\frac{(D/2) - rd}{d_p}\right)^2\right)\right\} \tag{2.18}$$

sendo rd a posição radial, d_p o diâmetro da partícula, D o diâmetro do reator,ϵ e ϵ_b respectivamente a porosidade e a porosidade média do leito.

Sun et al. (2000) validaram o modelo apresentado com os dados experimentais de uma coluna de 60 cm de diâmetro e aneis de aço inoxidável de 25mm de diâmetro. Os resultados mostraram que o modelo é capaz de captar as principais características do escoamento, relacionadas à mal-distribuição em colunas empacotadas aleatoriamente.

Na Figura 2.15 vemos a razão entre velocidade líquida superficial (U) e a média da velocidade líquida superficial (U_{av}), em duas alturas, ou profundidades, no leito. O perfil previsto se acomoda bem em relação aos dados experimentais, com grande influência do perfil de porosidade. Percebe-se que nas regiões próximas a parede há inicialmente um decréscimo da velocidade superficial, uma região onde há uma menor porosidade. Logo após percebe-se um crescimento até atingir o valor máximo, na região da parede, onde a porosidade é 1.

Além dos modelos apresentados por Janecki, Burghart e Bartelmus (2014), também pode-se citar Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011) que engloba tanta arranjos *sock* ou *dense*, porém exclusivos para partículas trilobes.

Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011), propuseram um modelo que traz a adaptação algébrica dos resultados experimentais obtidos e é apresentado na Equação 2.19.

Tabela 2.7: Valores das constantes utilizadas na correlação de Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011).

i	*dense*				*sock*			
	a	b	c	d	a	b	c	d
1	-2,237	0,4382	-0,261	0,001	-1,803	0,0479	-0,1252	0,045
2	1,855	0,917	-	-	1,185	0,3566	-	-
3	-	-	-	-	0,02649	0,001925	-	-

Fonte: Adaptado de Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011)

$$\epsilon = (\epsilon_b + d) + (1 + (\epsilon_b - d))\left[\left(e^{c\frac{x}{d_p}}\right)^2 + \sum_{i=1}^{3}\left(\frac{a_i\left(\frac{x}{d_p}\right)^2}{\frac{x}{d_p^{(3+2(i-1))+b_i}}}\right)\right] \tag{2.19}$$

os fatores a, b, c e d são constante não ajustáveis fornecidas pelo autor, e apresentadas na Tabela 2.7. O valor representado por x é a distância em que o ponto atual se encontra da parede, d_p o diâmetro equivalente da partícula, ϵ e ϵ_b respectivamente a porosidade e a porosidade média do leito.

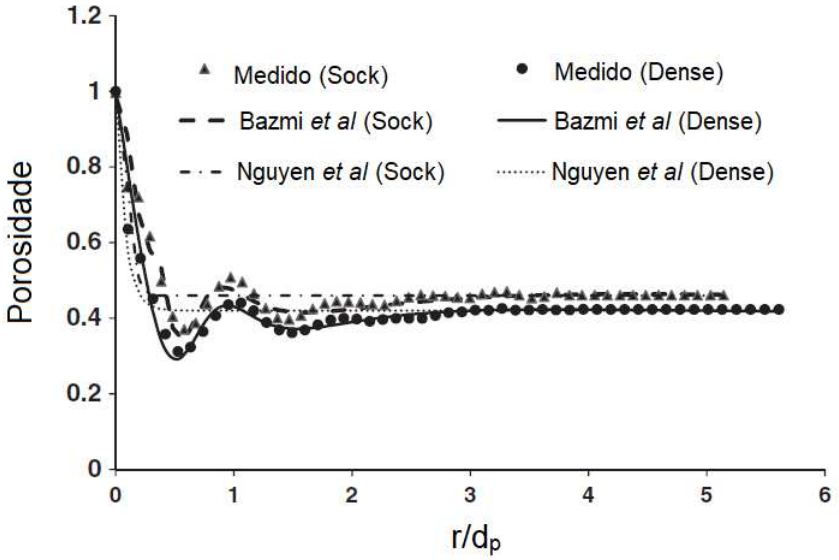
A relação proposta por Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011) abrange tanto o arranjo randomizado, *sock*, quanto o uniforme, organizado, *dense*.

A Figura 2.16 apresenta uma melhor adaptabilidade do modelo proposto por Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011), principalmente na região próxima a parede, onde a razão r/dp é baixa. O modelo de Nguyen et al. (2005), apresentado na figura, se trata de uma aproximação numérica obtida a partir de resultados de ressonância magnética do leito e não se mostrou capaz de capturar as oscilações para o caso estudado por Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011).

As distribuições apresentadas consistem na variação radial, ou longitudinal da porosidade no leito. No entanto, os estudos de Baldwin et al. (1996) já apontavam que a distribuição de porosidade segue, também, uma distribuição Gaussiana, com o tamanho dos interstícios entre as partículas podendo variar de 1mm até o diâmetro da partícula de empacotamento, sendo a média a metade do diâmetro da partícula.

Em 2002, Jiang et al. (2002) propuseram uma maneira de acoplar uma distribuição Gaussiana local no perfil radial de porosidade observado. Definindo-se uma série de ânulos ao longo do raio, calculou-se a média da porosidade em cada um dos ânulos, usando o modelo de Mueller (1978), e então assumiu-se que cada ânulo seguiria uma distribuição

Figura 2.16: Comparação entre os modelos de distribuição radial de porosidade de Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011) e Nguyen et al. (2005).



Fonte: Traduzido de (BAZMI; HASHEMABADI; BAYAT, 2011)

Gaussiana. Essa metodologia foi aplicada por Kuzeljevic (2010) e o resultado da distribuição é evidenciado na Figura 2.17

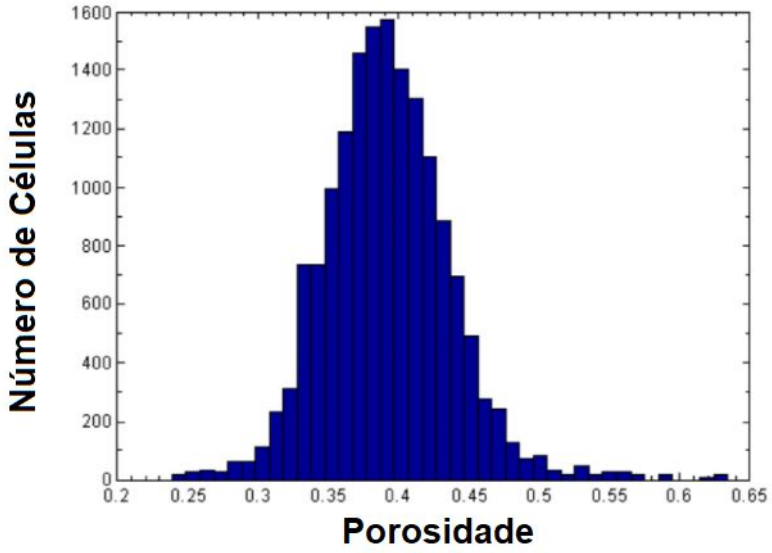
Dentre os referenciais apresentados nessa seção, autores como Sun et al. (2000) e Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011) têm a preocupação de ressaltar em seus trabalhos a capacidade dos modelos desenvolvidos em influênciar nas características de escoamento como a da maldistribuição. Na seção a seguir é apresentado o conceito de maldistribuição e os estudos que envolvem sua determinação.

2.5 Fator de maldistribuição

A eficiência de conversão nos reatores do tipo TBR estão diretamente ligadas à presença da fase líquida no leito, uma vez que as reações dependem do molhamento da superfície do catalisador. Desse modo, entende-se que é necessário, nas etapas de projeto e análise do reator, maneiras de promover um melhor espalhamento das fases.

Os autores Atta, Roy e K. D. P Nigam (2007), discutem o impacto da formação de regiões com concentração de líquido acima do necessário e baixa quantidade de gás para fornecer o reagente da fase gasosa, resultando em uma subutilização do catalizador. Atta, Roy e K. D. P Nigam (2007) afirmam ainda que a situação contrária, com quantidade elevada de gás e baixa quantidade de líquido, além da subutilização do catalisador, pode ocasionar na formação de

Figura 2.17: Distribuição Gaussiana da Porosidade de Kuzeljevic (2010)



Fonte: Traduzido de (KUZELJEVIC, 2010)

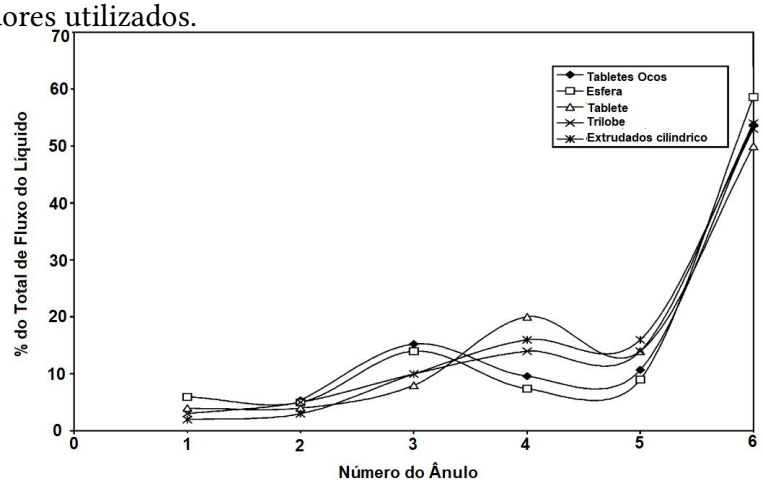
pontos quentes (no caso de reações altamente exotérmicas). Esses efeitos contribuem para uma redução da efetividade em conversão dos reatores, principalmente se tratando de reatores que se espera 100% de conversão (ATTA; ROY; NIGAM, K. D. P., 2007).

Hoek, Wessinlingh e Zuiderweg (1986) citam como as principais causas da maldistribuição a entrada inicial do fluido no reator, as propriedades de empacotamento (discutidas na seção 2.4), as dimensões da coluna e o próprio carregamento do fluido. A investigação da maldistribuição em reatores do tipo TBR é um tópico com diversos recursos na literatura, dos quais alguns são apontados nesta seção.

Kundu, Saroha e K. D. Nigam (2001) realizaram uma avaliação experimental da distribuição radial do líquido em reatores TBR variando formas e tamanhos de catalisadores, e a vazão de entrada, em um distribuidor de líquido uniforme. O *setup* em escala piloto possuía uma região de saída dividida em 6 ânulos, dos quais seriam coletados a fase líquida e então avaliada a distribuição do líquido no reator de acordo com porcentagem(%) do fluxo do líquido em cada um dos ânulus.

A Figura 2.18 apresenta o resultado da coleta obtida por Kundu, Saroha e K. D. Nigam (2001) em função dos diferentes tipos de catalisadores analisados. A disposição dos ânulos é tal qual o ânulo 1 representa uma região mais central e o ânulo 6 uma mais externa. Desse modo, a análise de figura permite observar que houve uma maior distribuição para a região periférica do leito, próximo à parede.

Figura 2.18: Distribuição do líquido em cada Ânulo de coleta em função dos diferentes tipos de catalisadores utilizados.



Fonte: Traduzido de (KUNDU; SAROHA; NIGAM, K. D., 2001)

O uso de coletores, como os ânulos citados, é um método comum no estudo experimental de maldistribuição. Atta, Roy e K. D. P Nigam (2007) resume em seu estudo as técnicas mais comuns, que variam desde coletores como os de Kundu, Saroha e K. D. Nigam (2001) a ressonância magnética, sondas de condução, tomografias de raios gamma entre outros.Atta, Roy e K. D. P Nigam (2007)

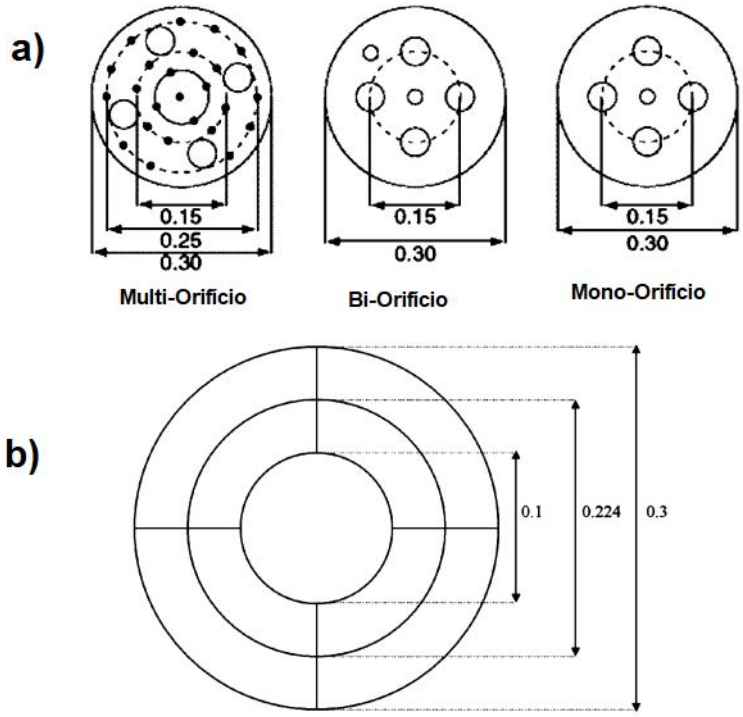
Atta, Roy e K. D. P Nigam (2007), no entanto, entram também no âmbito computacional realizando uma investigação da maldistribuição do líquido em um reator TBR via CFD. Em seus estudos, 3 tipos de entradas diferentes foram propostas, conforme mostra a Figura 2.19.

Na Figura 2.19(a), as circunferências maiores representam as regiões em que a fase gasosa entra no reator, antes do prato distribuidor. A disposição do prato distribuidor é dado pelos orifícios menores, dividido em um prato multi-orifício, um bi-orifício e um mono-orifício. Já a Figura 2.19(b) representa a divisão da área de coleta, na qual será quantificada a maldistribuição.

Uma maneira de quantificar a maldistribuição foi proposta por Hoek, Wessinlingh e Zuiderweg (1986) e revisitada por Marcandelli et al. (2019), na qual os dividem uma determinada secção transversal do leito em diversas áreas e calculam algumas propriedades como fluxo ou a fração volumétrica de líquido nessas áreas específicas. A relação entre o número de áreas, a média da grandeza calculada e sua variância, resultam no chamado fator de maldistribuição, conforme indica a Equação 2.20

$$M_f = \sqrt{\frac{1}{N(N+1)} \sum \left(\frac{Q_{Li} - Q_{mean}}{Q_{mean}} \right)^2} \tag{2.20}$$

Figura 2.19: Distribuidores e Coletores utilizados por Atta, Roy e K. D. P Nigam (2007)



Fonte: Traduzido de (ATTA; ROY; NIGAM, K. D. P., 2007)

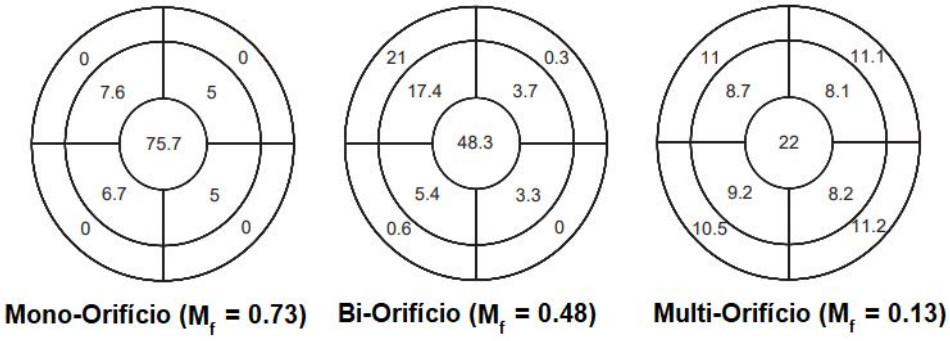
sendo M_f o fator de maldistribuição, N o número de áreas em que a seção foi dividida, e Q a propriedade estudada, sendo o subíndice Li representativo do valor real na área N. O fator M_f irá variar de 0 a 1, em que 0 representa uma distribuição ideal e 1 o pior cenário possível, em que todo o líquido passa por apenas uma das divisões de N.

Assim, por meio da Equação 2.20 sobre as regiões da Figura 2.19(b), Atta, Roy e K. D. P Nigam (2007) avaliaram a vazão mássica e determinaram a porcentagem da vazão total e o fator de maldistribuição M_f, conforme mostra a Figura 2.20.

Na entrada com apenas um orifício, é notável o mal desempenho em termos de distribuição do líquido. 75,7% da vazão mássica está concentrada na região central do leito, com 0% de líquido nas regiões periféricas, resultando em um alto valor de maldistribuição. Já no caso bi-orífício, nota-se uma melhora no fator de distribuição, mas o mesmo continua alto. A disposição da entrada favorece a distribuição para apenas uma direção, mantendo ainda regiões com 0% de vazão mássica.

O melhor resultado do estudo de Atta, Roy e K. D. P Nigam (2007) é o de multi-orifícios, em que nota-se o baixo valor do fator de maldistribuição, somado a uma melhor distribuição da porcentagem(%) da vazão mássica por toda seção coletora.

Figura 2.20: Resultados da avaliação de maldistribuição de Atta, Roy e K. D. P Nigam (2007)



Fonte: Traduzido de (ATTA; ROY; NIGAM, K. D. P., 2007)

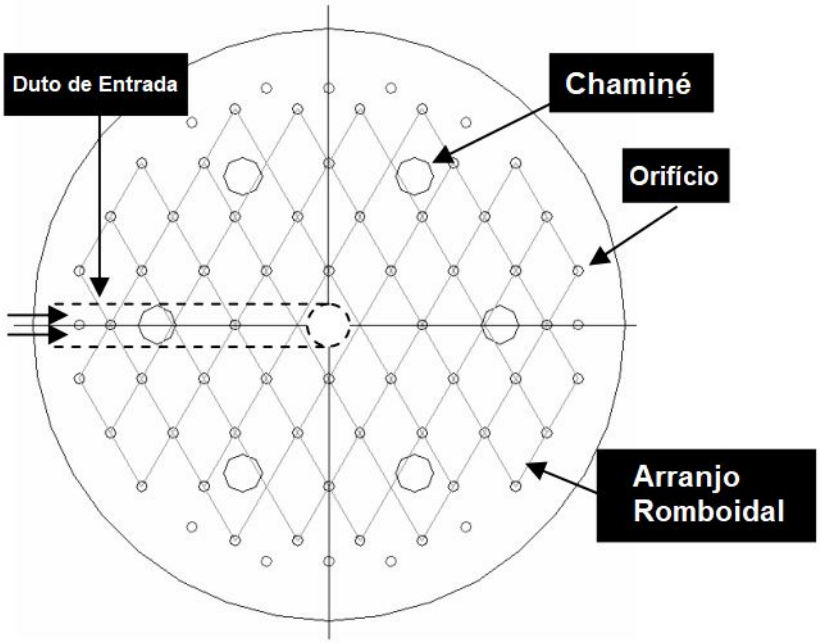
Ramajo et al. (2010) propuseram também um estudo em CFD no qual buscavam avaliar a eficiência do distribuidor em molhar a superficie dos catalisadores e o impacto da zona de cerâmica no leito, com papel semelhante ao da zona de amortecimento. Diversas condições foram aplicadas sobre a geometria apontada na Figura 2.21, a qual se divide em um duto de entrada por onde são introduzidas as fases líquidas e gás, as chaminés responsáveis pela mistura das fases e o prato distribuidor.

Os resultados de Ramajo et al. (2010) apresentados na Figura 2.22, mostram diferentes cortes, sendo o da esquerda a região logo abaixo do distribuidor, onde se nota a influência das chaminés, uma vez que pela Fig.2.21 nota-se que não há orifícios de distribuição imediatamente abaixo das chaminés.

Do lado direito, já na saída do domínio, nota-se que houve uma baixa influência da região de partículas de cerâmica, a qual era esperada que auxiliasse na distribuição do fluido. As regiões abaixo das chaminés continuaram com uma baixa fração volumétrica de líquido. Isso se explica devido a baixa velocidade das condições iniciais, sem a formação de sprays, fazendo com que o fluido desça praticamente de forma vertical, com a vazão de gás baixa demais para afetar a vazão líquida.

Em alguns estudos mais recentes, Hanusch et al. (2019) realizaram a avaliação do projeto de um distribuidor de líquido para colunas empacotadas aleatoriamente. Em seus estudos, foram utilizados distribuidores com densidade de gotejamento de $100 m^{-2}$, sendo o termo densidade de gotejamento derivado do inglês *drip point density*, DPD, que descreve a quantidade de orifícios por área da seção radial do reator. No entanto, para esse estudo em específico, foi considerado um conceito diferente de DPD, sendo:

Figura 2.21: Detalhes da Geometria de Ramajo et al. (2010)



Fonte: Traduzido de (RAMAJO et al., 2010)

$$DPD = \frac{1}{a^2} \tag{2.21}$$

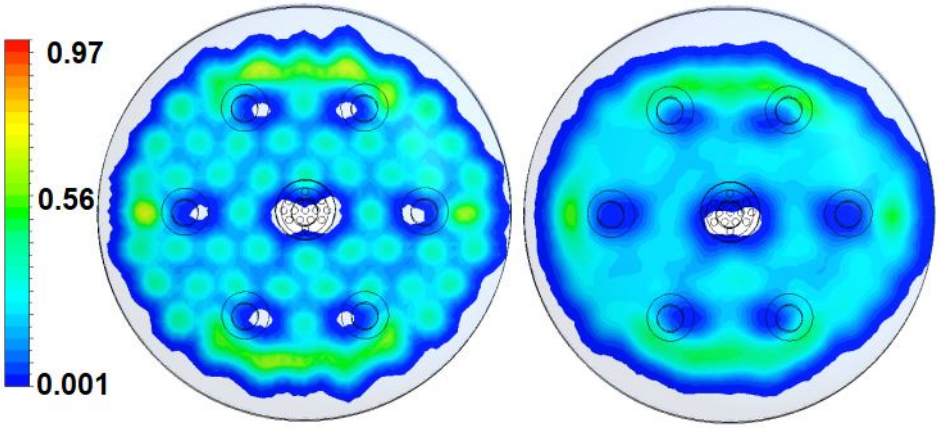
com 'a' sendo o espaçamento entre os orifícios mostrados na Figura 2.23.

A Figura 2.23 apresenta o arranjo considerado por Hanusch et al. (2019) para seu estudo da eficiencia do distribuidor projetado. No cálculo do DPD são considerados não a quantidade de orifícios mas a distância, ou espaçamento, entre os orifício, mantendo o valor de 100 m^{-2}. O Autor afirma que o DPD é o primeiro paramêtro a ser calculado no projeto de um distribuidor, e que para a coluna do estudo, que possui 1m de diâmetro e 5m de altura, o DPD poderia variar de 2 a 200 m^{-2} para um grid retangular como o da Figura 2.23.

Ainda sobre o projeto do distribuidor, Hanusch et al. (2019) afirmam que a origem dos orifícios não é definida por um orifício central, e sim por quatro orifícios formando a geometria retangular, ocasionando em um DPD mínimo de 2 m^{-2} para a coluna de 1m de diâmetro, já o DPD máximo de 200 é definido pois acima de 200 os orifícios se tornam pequenos demais, podendo causar entupimentos e afetando a distribuição do líquido.

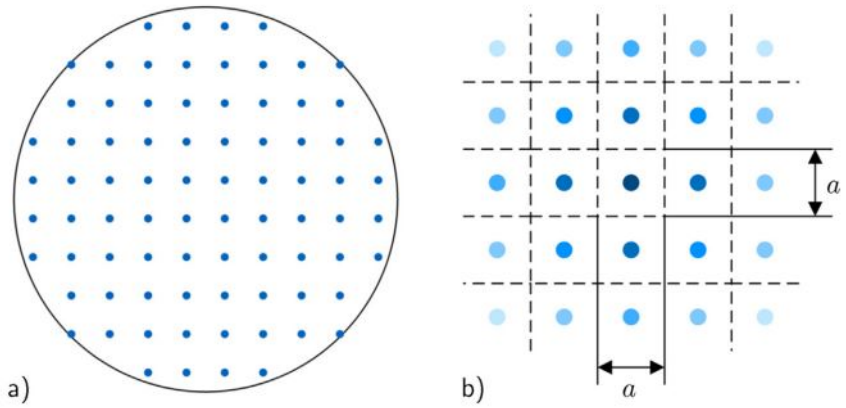
O cálculo da maldistribuição feita por Hanusch et al. (2019) utiliza uma variação do que foi apresentado na Equação 2.20:

Figura 2.22: Fração de Volume do Líquido. Esquerda: Abaixo do prato distribuidor. Direita: Na saída do domínio.



Fonte: Adaptado de (RAMAJO et al., 2010)

Figura 2.23: Arranjo do distribuidor de Hanusch et al. (2019). a) Arranjo padrão para DPD de 100 m^{-2}. b) Definição do valor de 'a' considerado para o cálculo do DPD



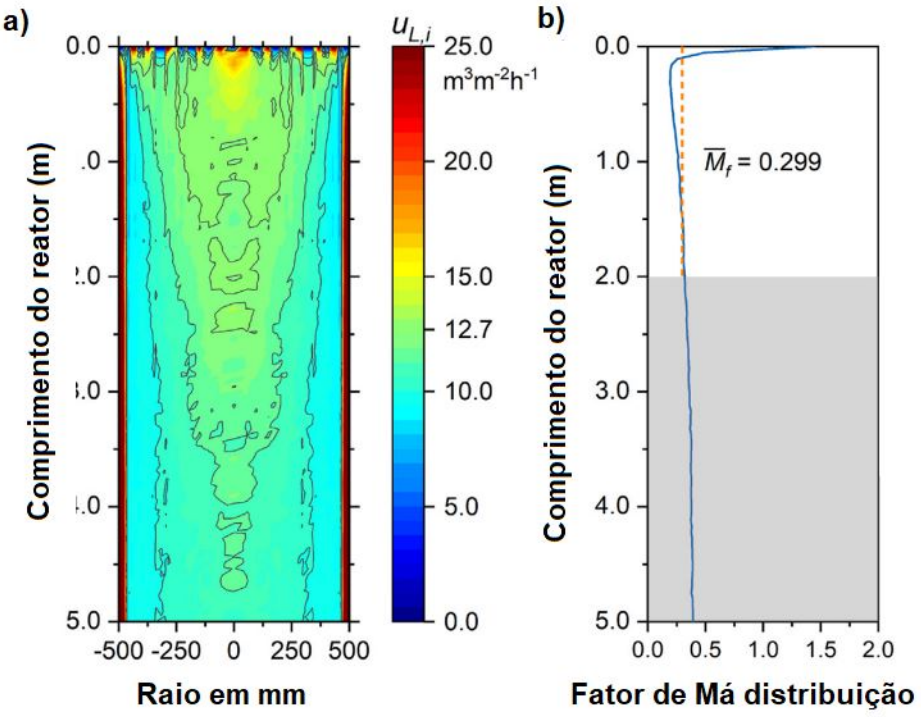
Fonte: Adaptado de (HANUSCH et al., 2019)

$$M_f = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\sqrt{\left(\frac{u_{Li}-u_L}{u_L}\right)^2} \tag{2.22}$$

No cálculo prosposto por Hanusch et al. (2019), o fator de maldistribuição adaptado possui limites de 0 a 2, com 0 sendo a melhor distribuição e 2 a pior. Esse fator, é utilizado para o cálculo da qualidade de maldistribuição (M_q), termo apresentado por Hanusch et al. (2019), no qual utiliza a média do fator calculado na Equação 2.22 e é apresentado na Equação 2.23

$$M_q = 1 - 0.5\overline{M_f} \tag{2.23}$$

Figura 2.24: Resultados obtidos por Hanusch et al. (2019). a) Velocidade do líquido. b) Resultados do fator de maldistribuição.



Fonte: Traduzido e adaptado de (HANUSCH et al., 2019)

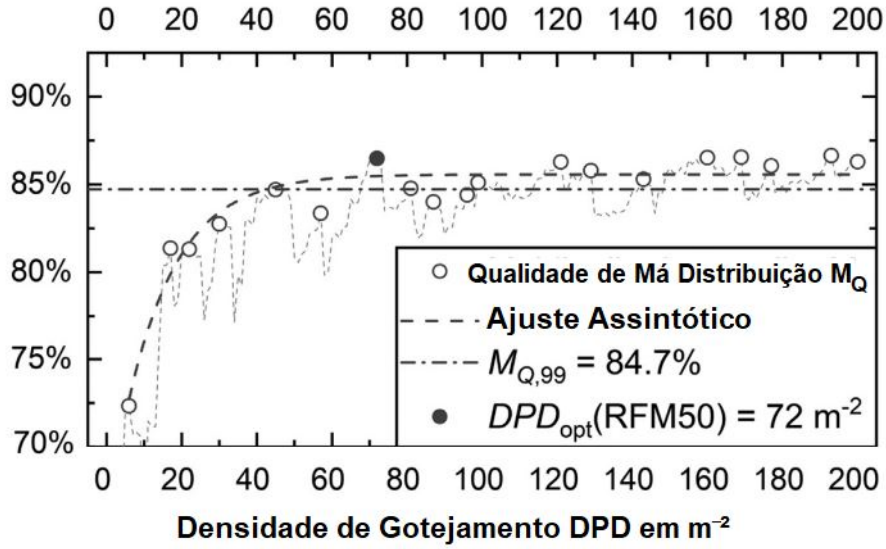
A qualidade de maldistribuição varia de 0 a 1, em que 1 é o melhor resultado de distribuição e 0 o pior. Alguns dos resultados avaliados por Hanusch et al. (2019) são apresentados nas Figuras 2.24 e 2.25.

A Figura 2.24(a) mostra a velocidade da fase líquida ao longo do leito, evidenciando a região mais próxima à parede como a de maior velocidade, devido a baixa porosidade. A uniformidade da distribuição é obtida pouco abaixo da entrada do reator. A Figura 2.24(b) mostra o fator de maldistribuição adaptada da equação 2.22, evidenciando uma maldistribuição mais evidente logo na entrada do reator, mas que melhora ao longo do leito.

Essas análises de maldistribuição, foram então estudadas para diversos valores de densidade de gotejamento, DPD, nos quais os resultados são apresentados na Figura 2.25. A figura mostra que a qualidade de distribuição ótima ocorre em um DPD de $72 m^{-2}$.

Os trabalho apresentados nessa seção, evidenciam a influência da disposição dos orifícios nos pratos distribuidores. As Figuras 2.19 (a), 2.21 e 2.23 apontam diferentes tipos de arranjos, como radiais, romboidais e retangulares, respectivamente. Esses arranjos buscam preencher

Figura 2.25: Ajuste da qualidade de maldistribuição por DPD de Hanusch et al. (2019)



Fonte: Traduzido e adaptado de (HANUSCH et al., 2019)

da melhor forma possível o espaço disponível ao longo da seção radial do reator, de modo a obter a melhor distribuição.

A revisão da literatura permitiu observar a baixa quantidade de conteúdos focados na hidrogenação seletiva de diolefinas, bem como uma pouca disposição de dados comparativos dos arranjos de entrada. Este trabalho pretende contribuir de modo que diferentes geomerias possam ser observadas e analisadas, bem como dispor mais conteúdos em relação ao estudo da saturação de diolefinas.

Assim, a presente dissertação propõe o estudo da avaliação fluidodinâmica via CFD de um reator de leito gotejante com diferentes arranjos de entrada e da hidrogenação seletiva de diolefinas, avaliando fatores como queda de pressão, conversão, retenção de líquido e fator de distribuição nos diferentes arranjos propostos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo encontra-se descrito os recursos e a metodologia que foram empregadas no estudo proposto. No primeiro momento, são apresentados os equipamentos físicos e digitais dispostos para utilização no desenvolvimento do trabalho, e em sequência são ressaltadas as maneiras como esses recursos foram utilizados, bem como o equacionamento envolvido, fundamental para compreensão dos resultados.

3.1 Materiais

Os principais recursos a serem utilizados neste trabalho foram fornecidos pelo Laboratório de Pesquisa em Processos Químicos e Gestão Empresarial do Departamento de Engenharia de Processos (DEPro) da Universiadade Estadual de Campinas. As simulações foram realizadas em computadores fornecidos pelo laborarório com especificações de 12GB de memória RAM, e dois processadores de 2.2GHz da marca Intel Xeon, além da licença comercial do pacote ANSYS, que conta com *softwares* como o ICEM, FLUENT e CFD-POST, os principais *softwares* utilizados neste trabalho.

3.2 Métodos

A metodologia utilizada na realização do trabalho consiste em seguir três passos principais para a obtenção dos resultados:

- Pré-Processamento: Consiste na definição do domínio, da geometria e da discretização da malha.

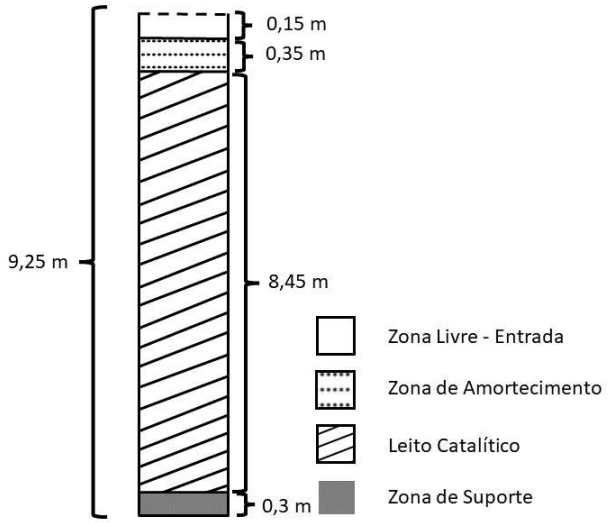
- Solução: Consiste em aplicar os métodos numéricos para resolver os modelos matemáticos propostos.
- Pós-Processamento: Consiste na coleta e tratamento dos dados que foram obtidos durante a solução.

Assim, a apresentação das etapas a serem seguidas, estão em concordância com esses passos, apresentando as principais atividades para a elaboração do trabalho e tratamento dos resultados esperados.

3.2.1 Domínio

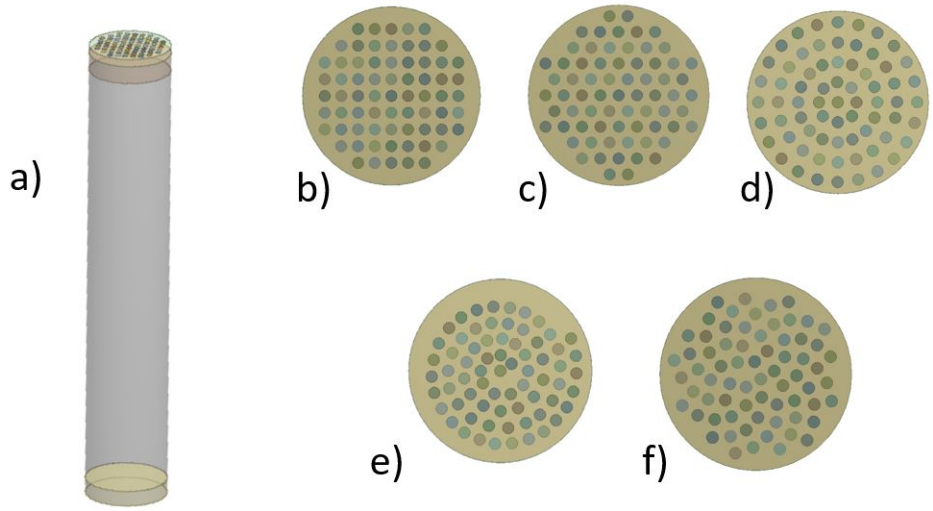
O domínio consiste na região geométrica que irá limitar a aplicação das equações de balanço e dos modelos propostos. O objetivo na construção de um domínio é trazer uma representatividade adequada e fiel ao modelo que se pretende avaliar sendo, no caso deste trabalho, um reator de hidrotratamento de leito fixo, com regiões preenchidas por partículas de catalisadores e/ou de suporte e amortecimento, cujas funções foram discutidas na sessão 2.4. O domínio em questão é apresentado nas Figuras 3.1 e 3.2.

Figura 3.1: Esquema do domínio físico do reator HDT considerado neste trabalho.



Fonte: Autoria Própria

Figura 3.2: Modelo Tridimensional do domínio proposto.



Fonte: Autoria Própria

A escolha dos diferentes arranjos de entrada foi baseada nos estudos da sessão 2.5, onde são apresentados arranjos circulares, retangulares e romboidais. No entanto, além dos dados encontrados na literatura, a fim de se obter variações na distribuição dos orifícios, propôs-se o uso de algorítimos de distribuição de pontos em um círculo, como os discutidos por Arthur (2015), incluindo-se assim os arranjos espiral e espiral de Fermat.

Para todos os arranjos apresentados na Figura 3.2, foram utilizados 69 orifícios de 10cm de diâmetro cada, a fim de obter uma área total de entrada de $0.5419 m^2$. A determinação dessa área foi baseada na vazão mássica de entrada do caso proposto, e correlacionada com dados de velocidade superficial presente na literatura, como nos estudos de Gunjal e Ranade (2007).

Sendo a fase gasosa predominante na entrada, e considerando os limites de velocidade superficial propostos por Gunjal e Ranade (2007), para obter o valor de 69 orifícios, variou-se o número de orífícios até se obter uma quantidade que não superasse a área total disponível, providenciasse uma boa densidade de gotejamento DPD (apresentado na sessão 2.5), e não fosse um valor excessivo ocasionando dificuldades na construção da malha.

O arranjo apresentado na Figura 3.2(b) se refere ao retangular, com espaçamento de 0.15m entre os centros dos orifícios. A Figura 3.2(c) apresenta a estrutura romboidal, com os orifícios posicionados na intersecção entre linhas que formam um ângulo de 60°e espaçadas em 0.14m. A Figura 3.2(d) apresenta a estrutura radial, formada por 4 anéis tendo o primeiro 0.175m de raio e 8 orifícios, o segundo 0.35m de raio e 16 orifícios, o terceiro 0.525m de raio e 20 orifícios e o último 0.70m de raio e 24 orificios, assim, somando ao da origem, totalizando 69 orifícios.

O arranjo espiral da Figura3.2(e) foi determinado com base em um ponto central, na origem, e um ponto final a 5cm da parede formando o ângulo inicial, ϕ_0, a partir do arco tangente entre esses dois pontos. Determinando o número de revoluções da espiral, n , tem-se a angulação total, ϕ da espiral dada em radianos por $\phi = n * 2 * \pi$. Assim, os pontos da espiral são calculados por:

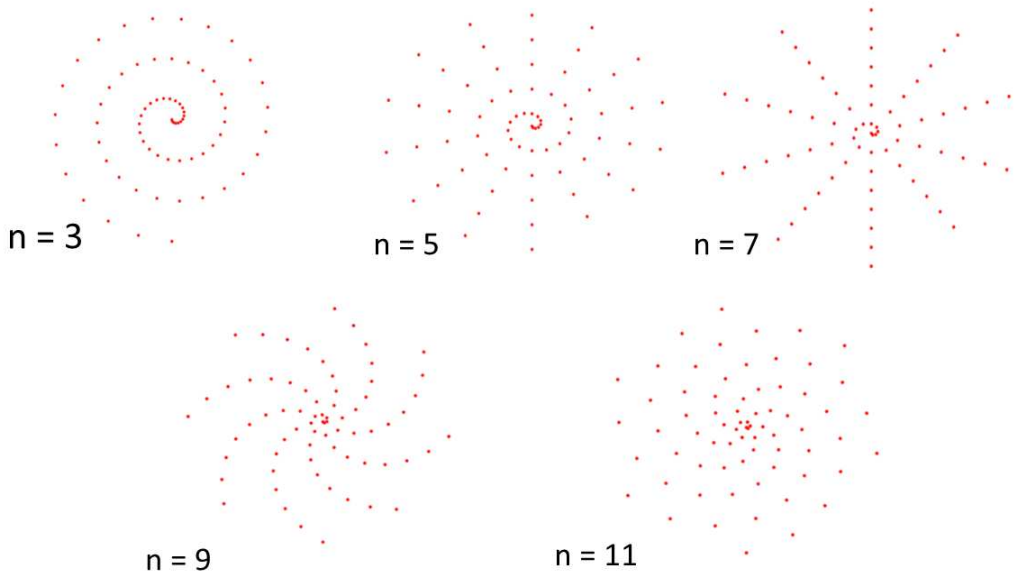
$$x = (0,0) + rd * cos(\phi + \phi_0)$$
$$y = (0,R) + rd * sen(\phi + \phi_0)$$

em que R é o valor do Raio máximo definido, e rd a posição atual em que se encontra o ponto.

Diferentes valores de revolução podem resultar em arranjos diferentes. Analisando 5 valores de revoluções diferentes, obteve-se os perfis apresentados na Figura 3.3. Nota-se que para baixo números de revolução, devido a quantidade de pontos, há um menor espalhamento dos pontos e uma caracterização espiral mais evidente. No entanto, com o intuito de obter uma melhor distribuição, os perfis com 9 e 11 revoluções aparentam estar melhor distribuidos.

Idealmente, seria escolhido, assim, um caso com mais revoluções. No entanto, um fator importante a ser levado em consideração é o espaçamento entre os pontos. Apesar dos casos com 9 e 11 revoluções aparentarem uma boa distribuição, os pontos se encontram muito próximos, tornando impossível inserir os orifícios de 10cm de diâmetro. Desse modo, a espiral que melhor se adequou ao tamanho dos orifícios ao mesmo tempo que proporcionou uma melhor distribuição foi a de 5 revoluções.

Figura 3.3: Resultados das Espirais para diferentes números de revolução



Fonte: Autoria Própria

Além da distribuição espiral simples, incluiu-se também o arranjo da espiral de Fermat, na Figura 3.2(f), utilizando o método de Vogel. Esse formato é conhecido por se assemelhar à distribuição das sementes de girassol, associando à uma forma de ocorrência natural. Arthur (2015) aponta que a determinação das coordenadas da espiral de Fermat é dada por:

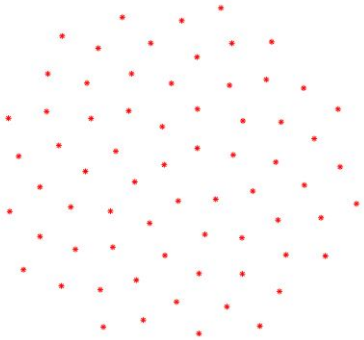
$$(x, y) = \left(rc\sqrt{\frac{rd}{n}}, \delta(rd - 1) \right) \tag{3.1}$$

sendo rc o raio, rd o ponto analisado no momento, n o número máximo de pontos e δ o ângulo de ouro da espiral de Fermat. O valor de δ é dado pela Equação 3.3.Os resultados da espiral de Fermat são apresentados na Figura 3.4.

$$\Phi = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} \tag{3.2}$$

$$\delta = 2\pi\left(1 - \frac{1}{\Phi}\right) = \pi(3 - \sqrt{5}) \tag{3.3}$$

Figura 3.4: Resultado da Espiral de Fermat



Fonte: Autoria Própria

A geometria foi construída com auxílio do software *Design Modeler*. A mesma possui 9,25 metros de altura, sendo 0,15 metros de zona livre, 0,35 metros de zona de amortecimento, 8,45 metros de leito catalítico e 0,3 metros de zona de suporte. O diâmetro da estrutura é de 1,6 metros. A região de entrada, destacada na Figura 3.2(b) é composta por 69 orifícios com arranjos variando entre o retangular, romboidal, radial, espiral simples e espiral de Vermat. Os valores aproximados da densidade de gotejamento, DPD, são apresentados na Tabela 3.1. A variação aparesentada para os modelos radial e espiral se refere ao fato de que em alguns locais há uma maior proximidade dos orifícios e em outros eles estão mais afastados, gerando valores diferentes para o método de Hanusch et al. (2019).

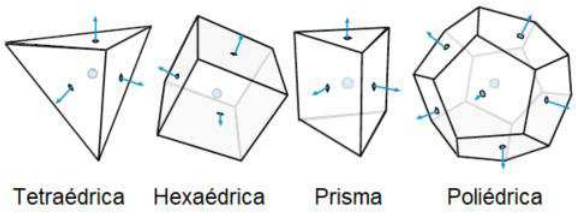
Tabela 3.1: Densidade de gotejamento DPD

Distribuidor	**DPD**$[m^{-2}]$
Retangular	44.41
Romboidal	32,65
Radial	25 - 54.86
Espiral	44.4- 82.64
Fermat	44.44

Uma vez construída a geometria, é necessário realizar a discretização espacial deste domínio. A construção da malha consiste na divisão do espaço em subvolumes, nos quais foram realizados os cálculos dos balanços de massa, continuidade e energia, com base nas resultantes dos subvolumes vizinhos. Essa divisão pode ser realizada com elementos de

diferentes formas como tetraédricas, prismáticas, poliédricas e hexaédricas como apresentadas na Figura 3.5.

Figura 3.5: Formas geométricas utilizadas na discretização espacial.



Fonte: adaptado de (MOUKALLED; MANGANI; DARWISH, 2016)

A escolha das formas são fundamentais para acurácia do modelo. Formas tetraédricas se conformam bem em geometrias mais complexas, no entanto é passível de distorções que irão afetar fatores de qualidade como a qualidade ortogonal e o *skewness*. A qualidade ortogonal se relaciona com o alinhamento do vetor que liga o centróide de dois elementos em relação á normal da superfície que os une. O *skewness* é dado pela obliquidade, a diferença entre o centroide da face e o ponto de intersecção do vetor que liga os dois elementos.

Uma maneira de garantir uma boa qualidade ortogonal e baixa obliquidade, se dá, principalmente, pelo uso de formas hexaédricas. No entanto, para geometrias mais complexas é necessário esforço a mais com o intuito de adequar a forma às características do domínio. Porém, os resultados obtidos serão mais acurados, de maior confiabilidade, e irá requerir um menor número de subvolumes ocasioando em uma economia do custo computacional.

Definida a forma a ser utilizada, a classificação da malha como adequada ou não é dada por um teste de independência de malha. Em 1994, Roache (1994) propôs um método de avaliação do refinamento da malha para estudos em CFD. O chamado GCI, *Grid Convergence Index*, fornece uma aproximação na quantificação das incertezas relacionadas à convergência da malha.

Em 2008, Celik et al. (2008) publicaram uma sequência de etapas a serem seguidas, com base no trabalho de Roache (1994), a fim de determinar a estimativa do erro de discretização. Inicialmente, é necessário determinar o tamanho representativo (l) da malha em questão, apresentada na Equação 3.4 para a geometrica tridimensional.

$$l = \left[\frac{1}{c}\sum_{i=1}^{c}(\Delta V_i)\right]^{\frac{1}{3}} \tag{3.4}$$

sendo c o número total de células da malha, ΔV o volume de cada uma das células.

Dessa forma, são propostas pelo menos três malhas com valores de tamanho representativo (l) diferentes, em uma sequência crescente, além de uma variável que será estudada para essas diferente discretizações. A variável é representada por ϕ. Assim, o fator de refinamento, é determinado de acordo com a combinação de malhas, e a variação no resultado de ϕ é dada por ε, apresentados nas Equações 3.5 e 3.6.

$$R_{21} = \frac{l_2}{l_1}, R_{32} = \frac{l_3}{l_2} \tag{3.5}$$

$$\varepsilon_{32} = \phi_3 - \phi_2, \varepsilon_{21} = \phi_2 - \phi_1 \tag{3.6}$$

A partir dos dados apresentados, é possível calcular a ordem aparente como sugere a Equação 3.7.

$$o = \frac{1}{ln(R_{21})}\left|ln\left|\frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{21}}\right| + q(o)\right| \tag{3.7}$$

O termo q(o) representa a aplicação dos fatores de refinamento na ordem obtida, como mostram as Equações 3.8 e 3.9.

$$q(o) = ln\left(\frac{R_{21}^o - s}{R_{32}^o - s}\right) \tag{3.8}$$

sendo,

$$s = \begin{cases} -1 & \text{se } \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{21}} < 0 \\ 0 & \text{se } \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{21}} = 0 \\ 1 & \text{se } \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{21}} > 0 \end{cases} \tag{3.9}$$

Com o valor da ordem, é possível calcular a extrapolação da variável em estudo, em relação ao par de malhas analisado. A extrapolação ao par 2-1, por exemplo, é apresentado na equação 3.10.

$$\phi^{ext} = \frac{R_{21}^{0}\phi_1 - \phi_2}{R_{21}^{o} - 1} \tag{3.10}$$

Adicionalmente, além dos valores da variável extrapolada, é necessário o cálculo do erro relativo da variável e da variável extrapolada, apresentados nas Equações 3.11 e 3.12;

$$E_{21} = \frac{\phi_1 - \phi_2}{\phi_1} \tag{3.11}$$

$$E^{ext} = \frac{\phi_{ext} - \phi_2}{\phi_{ext}} \tag{3.12}$$

Desse modo, pode-se obter, por fim, o valor do GCI para a malha refinada, dado por :

$$GCI_I = F\frac{E_{21}}{R_{21}^{o} - 1} \tag{3.13}$$

sendo F um fator de segurança, no qual Roache (1994) estipula que o mesmo esteja entre 1,25 e 3. Para os estudos em questão, foi considerado o fator 1,25.

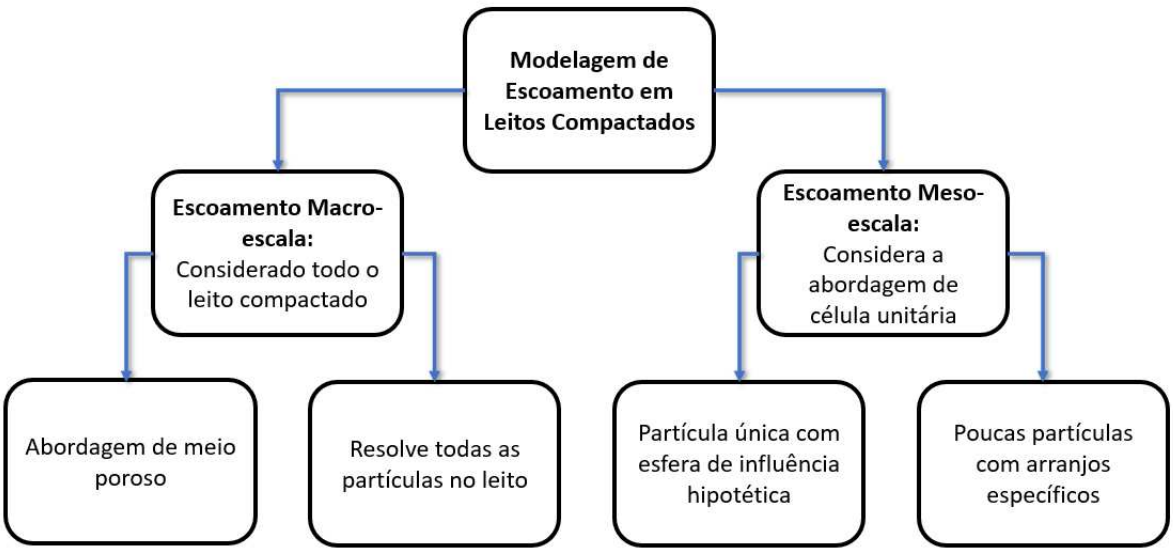
De modo final, espera-se obter um valor de CGI abaixo de 5%, indicando um baixo erro da malha maior em relação à menor.

3.2.2 Modelagem Matemática

Neste trabalho, foram abordadas apenas as condições multifásicas. Mais especificamente, um modelo trifásico, constituido por uma fase líquida, uma gasosa e uma sólida. A sua modelagem, porém, depende do ponto de vista em que se deseja investigar o escoamento no leito empacotado. Ranade, Chaudhari e Gunjal (2011) apresentam uma esquematização das abordagens que podem ser consideradas. O esquema foi traduzido na Figura 3.6.

A simulação proposta utiliza a função de zona porosa fornecida pelo software FLUENT 19.2. Nesse caso, trata-se como uma abordagem de meio poroso como a discutida por Ranade, Chaudhari e Gunjal (2011), a qual considera que todo o leito contem um determinado número de partículas, seja de forma organizada ou randômica, mas não fornece as informações do escoamento entre as partículas, apenas as informações globais do escoamento (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011).

Figura 3.6: Abordagens de Modelagem



Fonte: adaptado de (RANADE; CHAUDHARI; GUNJAL, 2011)

A modelagem assume ainda uma descrição Euleriana-Euleriana das leis de conservação. Moukalled, Mangani e Darwish (2016) define a descrição Euleriana-Euleriana como a que foca em um local específico a medida que o tempo passa, assim, as variáveis são funções do espaço e do tempo e a velocidade do escoamento é dado por $\vec{v}(\vec{x}, t)$.

Dessa forma, são utilizadas as equações de conservação para esse tipo de abordagem. As equações estão descritas adiante, no entanto, é importante ressaltar que as equações apresentadas foram baseadas na velocidade intersticial, tal que:

$$\vec{v}_{superficial} = \gamma \vec{v}_{fisica} \tag{3.14}$$

A intenção de trazer essa forma das equações é para que fique evidente a influência da porosidade,γ. A principal diferença entre as duas é o fato de que a velocidade superficial permanece a mesma dentro e fora da região porosa, o que limita a acurácia do modelo poroso onde deveria haver impacto na velocidade pela região porosa. Já a velocidade física é a velocidade de fato pela região porosa, contando com as alterações esperadas pela região.

Conservação de Massa

A equação da conservação de massa total, ou continuidade, para uma fase genérica é dada pela Equação 3.15:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\gamma \epsilon_k \rho_k) + \nabla.(\gamma \epsilon_k \rho_k \vec{v}_k) = \gamma \sum_{p=1, p\neq k}^{n_f} (\dot{m}_{pk} - \dot{m}_{kp}) \tag{3.15}$$

em que o subíndice k representa a fase em análise e o subíndice p as demais fases na mistura. γ é a porosidade e ϵ_k a fração volumétrica da fase k. ρ_k é a densidade da fase k e $\vec{v}_k$ sua velocidade física. A taxa de transferência de massa da fase k para a fase p é dada por $\dot{m}_{kp}$ e da fase p para a fase k dada por $\dot{m}_{pk}$.

No entanto, as fases propostas para este trabalho, consistem em uma mistura de diferentes hidrocarbonetos. Assim, é necessária a consideração do balanço de massa das espécies, dado pela Equação 3.16:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\gamma \epsilon_k \rho_k Y_{i,k}) + \nabla \cdot (\gamma \epsilon_k \rho_k \mathbf{v}_k Y_{i,k}) = \nabla \cdot (\gamma \epsilon_k \mathbf{J}_{i,k}) + \gamma \epsilon_k R_{i,k} \\ + \gamma \sum_{p=1}^{n} K_{i,pk} a_{pk} \left(K_{i,eq}^{Y} Y_{i,p} - Y_{i,k} \right) \end{aligned} \tag{3.16}$$

sendo Y_i a fração mássica da espécie i e R_i é a taxa líquida de produção e de consumo da espécie i por reação química respectivamente. $\mathbf{J}_i$ representa o fluxo líquido da espécie i por difusão dada e é discutido nem seção própria.

A taxa líquida de produção de i por unidade de volume resultante das reações catalíticas que ocorrem no superfície do sólido é escrita como

$$\gamma \epsilon_k R_{i,k} = \rho_p (1 - \gamma) \eta M M_i \sum_{r=1}^{n_R} R_{i,r} \tag{3.17}$$

em que ρ_p é a massa específica da partícula presente no leito, η é a efetividade, que representa os efeitos devido a transferência de massa interna e externa a partícula, MM_i é o peso molecular da espécie i e $R'_{i,r}$ é a taxa de reação da espécie i na reação r por unidade de massa de catalisador, de unidade $\frac{kmol}{kg.s}$

Fluxo Difusivo

O fluxo por difusão da espécie i na fase k, pode ser expandido conforme mostra a Equação 3.18:

$$J_{i,k} = -\rho_k D_{i,k} \nabla Y_{i,k} - D_{i,k}^{T} \frac{\nabla T}{T} \tag{3.18}$$

Na Equação 3.18 é apresentado o termo $D_{i,k}$, que se trata da difusividade da espécie i na fase k. Para fase líquida, uma expressão adaptada de Sidiqqi e Lucas (2008), é apresentada por Ancheyta (2011), pode ser utilizada para estimar a difusividade de hidrocarbonetos em misturas complexas, conforme a Eq. 3.19

$$D_{i,L} = 8,93x10^{-8} \frac{v_L^{0,267} T}{v_i^{0,433} \mu_L} \tag{3.19}$$

sendo v_L o volume molar da fase líquida e v_i o volume molar da espécie, apresentados na Equação 3.20:

$$\begin{aligned} v_L &= 0,285(v_{cL})^{1,048} \\ v_i &= 0,285(v_{ci})^{1,048} \end{aligned} \tag{3.20}$$

O volume crítico da Equação 3.20 é dado pela correlação apresentada na Equação 3.22.

$$v_{cL} = v_{cL}^m MW_L \tag{3.21}$$

$$v_{cL}^m = 7,5214 \cdot 10^{-3}\ T_{MeABP}^{0,2896}\ d_{15,6}^{-0,7666} \tag{3.22}$$

sendo MW_L o peso molecular do da fase líquida, $d_{15.6}$ é a densidade da mistura na condição de 15,6 ºC e T_{MeABP} é a temperatura média do ponto de ebulição da mistura.

Para a fase gasosa, o cálculo da difusividade requer, primeiramente, o calculo do coeficiente binário das espécies, apresentado na Eq.3.23

$$D_{i,j} = 0,0018583 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{MW_i} + \frac{1}{MW_k} \right)} \frac{1}{P\sigma_{i,k}^2 \Omega_D} \tag{3.23}$$

sendo MW o peso molecular, Ω o valor da integral de colisão, σ um parâmetro influenciado pelas pressão e volume crítico em conjunto com a constante de Boltzmann. Assim, pode-se calcular a difusividade molecular da fase vapor pela correlação apresentada na Eq.3.24

$$\frac{1}{D_{i,G}} = \frac{1}{1 - y_i} \sum_{j \neq i}^{N_{CG}} \frac{y_j}{D_{i,j}} \tag{3.24}$$

com $D_{i,G}$ sendo o coeficiente de difusividade molecular, y_i a fração molar da espécie i na fase gasosa e $D_{i,k}$ o coeficiente de difusão binária.

Reação Química

A equação de conservação das espécies (3.16) apresenta, também, um termo relativo ao consumo ou geração de espécies devido ás reações químicas. O termo apresentado, pode ser expandido de modo a contabilizar a efetividade η.

$$\gamma \epsilon_k R_{i,k} = \rho_p (1 - \gamma) \eta M M_i \sum_{r=1}^{nR} R_{i,r} \tag{3.25}$$

em que,

$$\eta = \frac{tanh(\Phi)}{\Phi[1 + (\Phi.tanh(\Phi))/Bi_m]} \tag{3.26}$$

sendo Bi_m o número de Biot Mássico (Equação 3.28) e o termo Φ apresentado na Equação 3.26 se trata do módulo de Thiele, específico para reações de primeira ordem, dado pela Equação 3.27.

$$\Phi = L_p \sqrt{\frac{k, \rho_p}{D_{eff}}} \tag{3.27}$$

$$Bi_m = \frac{k_g L}{D_{eff}} \tag{3.28}$$

sendo L_p a razão entre o volume e a superfície da partícula do leito catalítico, k é a constante cinética, ρ_s a densidade da partícula, D_{eff} é a difusividade efetiva (difusividade intrapartícula), k_g o coeficiente de película e L um comprimento característico.

O coeficiente de película foi obtido por meio de uma correção entre o número de Sherwood, diâmetro nominal da partícula, N, e a difusividade efetiva, apresentado na Eq. 3.29

$$k_g = \frac{Sh\, N}{D_{eff}} \tag{3.29}$$

A difusividade efetiva é dada por:

$$D_{eff} = \frac{\gamma_s}{\tau} \cdot D_{i,L} \cdot \frac{1}{2} \frac{S_g}{V_g} (r_{soluto}) \tag{3.30}$$

em que S_g a superfície total do poro, V_g o volume total do poro, τ a tortuosidade, γ_s porosidade da partícula e r_{soluto} o raio de giro, dado por:

$$r_{soluto} = \left(\frac{3M_{sol}\,\vartheta_m}{4\pi N_A} \right)^{1/3} \tag{3.31}$$

em que N_A é a constante de Avogadro, M_{sol} a massa molar da espécie e ϑ_m o volume molar da espécie.

A cinética química a ser utilizada no termo de reação referente ao balanço de massa das espécies, R_{ik}, foi obtido a partir das informações fornecidas por Penteado et al. (2021), sendo apresentados na Equação 3.32 e os dados cinéticos na Tabela 3.2.

$$R_{i,k} = -k_{SD,0} exp\left(\frac{-Ea}{RT} \right) [Di]^{3/2} \tag{3.32}$$

Tabela 3.2: Dados Cinéticos Propostos por Penteado et al. (2021)

Reação	E_a(J/mol)	$k_{SD,0}(cm^3 g^{-1} s^{-1})$	ΔH_R(J/mol)
Saturação de Diolefinas	3836	0,146058	-34520

Fonte: Adaptado de Penteado et al. (2021)

Transferência de Massa

O último termo da equação do balanço de espécies químicas apresentado na Equação 3.16 se trata da transferência de massa da espécie i entre as fases k e p. No entanto, é necessário, calcular o coeficiente de transferência de massa e a área superficial de transferência de massa.

No entanto, ao invés de calculá-los de forma separada, pode-se calcular diretamente o produto coeficiente por área, como mostra a Equação 3.33

$$K_{i,pk} a_{pk} = \frac{Sh.D_{iff}}{d_h^2} \tag{3.33}$$

em que d_h^2 é o diâmetro hidráulico apresentado na Equação 3.34 e Sh é o número de Sherwood. D_{iff} é a difusividade da espécie i na fase líquida.

$$d_h = d_p \sqrt[3]{16\varepsilon^3 / 9\pi(1-\varepsilon)^2} \tag{3.34}$$

Para a determinação do número de Sherwood, as equações clássicas sugerem, de antemão, o conhecimento do coeficiente de transferência de massa, uma vez que o número de Sherwood é dado pela taxa de transferência de massa via convecção dividido pela taxa por difusão. No entanto, isso acarreta em um empecilo, uma vez que no modelo proposto necessita-se descobrir justamente a taxa de transferência de massa.

De modo a obter uma maneira generalizada para o cálculo da taxa de transferência de massa, Piché et al. (2001) avaliaram uma base de dados de 46 publicações, com 2675 medidas de coeficientes de transferência de massa para desenvolver uma rede neural capaz de avaliar modelos das literaturas analisadas.

Desse modo, a partir dos estudos de Piché et al. (2001), pode-se definir o Número de Sherwood a partir da Equação 3.35:

$$S = \frac{log\left(\frac{Sh_{L/G}}{2.512x10^{-2}}\right)}{5.2} \tag{3.35}$$

O termo S representa uma das saídas normalizadas da rede neural proposta por Piché et al. (2001), para sua determinação requer-se a solução das Equações 3.36 a 3.43:

$$S = \frac{1}{1 + exp(-\sum_{j=1}^{14} \omega_j H_j)} \tag{3.36}$$

$$H_j = \frac{1}{1 + exp(-\sum_{i=1}^{7} \omega_{ij} U_i)} \tag{3.37}$$

$$U_1 = \frac{log\left(\frac{Re_L}{1.454e10^{-1}}\right)}{3.6595} \tag{3.38}$$

$$U_2 = \frac{log\left(\frac{Fr_L}{2.323e10^{-7}}\right)}{5.6062} \tag{3.39}$$

$$U_3 = \frac{Eo_L - 0.2858}{3.6595} \tag{3.40}$$

$$U_4 = \frac{log\left(\frac{Sc_L}{2.4836e10^{-1}}\right)}{5.9462} \tag{3.41}$$

$$U_5 = \frac{K - 0.3335}{0.5776} \tag{3.42}$$

$$U_6 = \frac{log\left(\frac{\chi_L}{1.564e10^{-2}}\right)}{3.6883} \tag{3.43}$$

sendo H_{14} e U_7 ambos iguais a 1.

Os números adimensionais necessários nas Equações de U_1 a U_7 são dispostos nas Equações 3.44 a 3.49,

$$Re_L = \frac{\rho_L U_L}{a_T \mu_L} \longrightarrow Reynolds \tag{3.44}$$

$$Fr_L = \frac{a_T U_L^2}{g} \longrightarrow Froude \tag{3.45}$$

$$Eo_L = \frac{\rho_L g}{a_T^2 \sigma_L} \longrightarrow Eotvos \tag{3.46}$$

$$Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \longrightarrow Schmidt \tag{3.47}$$

$$K = \frac{h}{D_C + h} \tag{3.48}$$

$$\chi = \frac{U_G}{U_L}\sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \longrightarrow Lockhart - Martinelli \tag{3.49}$$

com os subíndices L e G representando a fase líquida e a fase gás respectivamente. ρ representa a densidade e U a velocidade superficial. O termo a_T representa a área superficial específica do leito e μ a viscosidade dinâmica do fluido. g é aceleração da gravidade, σ é a tensão superficial do fluido, D é a difusividade do fase, K é um número caracterizador do leito, com h sendo a altura e D_C o diâmetro da coluna.

Nas Equações 3.36 a 3.37 é apresentado também o termo ω, que representa os parâmetros de ajuste da rede neural e são dados pela Tabela 3.3

Tabela 3.3: Parâmetros de ajuste da rede neural de Piché et al. (2001).

ω_{ij}	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	
1	3.2217	4.3911	1.4369	-16.6230	-1.0925	-4.2866	-5.2933	2.5462	-61.7350	12.6030	-4.2964	-6.1564	1.2385	
2	-6.7830	3.3104	-2.1305	7.6462	1.7139	2.0510	-0.2633	1.1317	36.0570	4.5530	-7.8324	-1.1256	-0.4361	
3	-3.2471	83.0000	-0.0302	-0.3796	2.3039	5.0923	12.2870	11.9780	-12.7260	75.5460	7.5439	0.7091	2.7605	
4	-11.2800	-5.1586	-4.0430	-5.5878	6.3100	10.8980	14.5990	7.3336	-46.1200	20.5770	12.7350	4.8233	8.9648	
5	2.8556	-1.5341	2.0479	-3.5707	-1.2291	2.6798	11.1720	2.6091	19.8230	-13.4280	-6.9841	0.0737	-1.5934	
6	-5.8564	5.6353	-0.3411	-5.3528	-1.1919	-0.7130	-0.4492	3.9445	-15.9260	19.4970	2.4312	2.0384	-2.5482	
7	12.0840	-4.0600	4.3874	13.0700	-0.6201	-0.6608	-4.8676	-3.9428	10.6360	-19.6320	14.1650	-11.4290	-0.3997	
ω_j	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**
	1.3796	1.0227	-9.0224	-1.0191	6.4539	-2.6231	1.1458	8.3039	-1.0984	-0.9992	3.6745	29.7340	-4.5764	-3.7086

Fonte: Adaptado de Piché et al. (2001)

Desse modo, a partir do modelo descrito por Piché et al. (2001), é possível obter o número de Sherwood, para assim obter o coeficiente de transferência de massa requerido para o desenvolvimento do modelo proposto por este trabalho.

Equilíbrio Termodinâmico

Até o momento, discutiu-se apenas a equação da conservação de massa e os termos pertinentes à sua implementação. No entanto, dois termos recorrentes, a densidade ρ e a constante de equilíbrio termodinâmico $K_{i,eq}$ foram calculados a partir do uso de equações de estado. O uso das equações de estado se dá pela necessidade de se determinar o equilíbrio líquido-vapor das duas fases a fim de se obter a força motriz para a transferência de massa entre as fases.

Este trabalho assumirá uma condição de equilíbrio termodinâmico na interface em todo o domínio e para tanto, a constante de equilíbrio será dado como a razão entre a fugacidade do líquido pela fugacidade do gás, apresentado na Equação 3.50.

$$K_{i,eq} = \frac{\phi_i^l}{\phi_i^g} \tag{3.50}$$

$$\ln \phi_{i,k} = \frac{b_i}{b_k}(Z_k - 1) - \ln(Z_k - B_k) - \frac{A_k}{B_k(\delta_2 - \delta_1)}\left(\frac{2\sum_{j=1}^{n_C} X_{j,k} a_{i,j}}{a_k} - \frac{b_i}{b_k}\right) \ln\left(\frac{Z_k + \delta_2 B_k}{Z^L + \delta_1 B_k}\right) \tag{3.51}$$

A Eq. 3.51 apresenta o método de obtenção dos valores de fugacidade. No entanto, o cálculo final é dependente das equações 3.52 à 3.58.

$$a_i = a_{ii} = \Omega_a \frac{R^2 T_{Ci}^2}{p_{Ci}} \tag{3.52}$$

$$a_{i,j} = a_{j,i} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}}(1 - k_{ij}) \tag{3.53}$$

$$a_k = \sum_{i=1}^{n_C} \sum_{j=1}^{n_C} X_{i,k} X_{i,j} a_{i,j} \tag{3.54}$$

$$b_i = \Omega_b \frac{R^2 T_{Ci}^2}{p_{Ci}} \tag{3.55}$$

$$b_k = \sum_{i=1}^{n_C} X_{i,k} b_i \tag{3.56}$$

$$A_k = \frac{a_k p}{(RT)^2} \tag{3.57}$$

$$B_k = \frac{b_k p}{RT} \tag{3.58}$$

com fator de compressibilidade determinado pela equação cúbica na forma

$$A_Z (Z_k)^3 + B_Z (Z_k)^2 + C_Z (Z_k) + D_Z = 0 \tag{3.59}$$

Alguns dos termos apresentados nas equações 3.52 à 3.59 são relativos ao tipo de equação de estado escolhida. A Tabela 3.4 apresenta os parâmetros para as equações de estado Peng Robinson e Soave-Redlich-Kwong.

Além da contribuição para a obtenção da constante de equilíbrio líquido-vapor, o fator de compressibilidade obtido através da equação cúbica apresentada na Eq.3.59 permite calcular a massa específica das duas fases, sem necessidade de recorrer a outras correlações. O cálculo da massa específica é apresentado na Eq.3.60.

$$\rho_k = \frac{p M M_k}{Z_k R T_k} \tag{3.60}$$

Tabela 3.4: Parâmetros das equações de estado Ancheyta (2011).

Parâmetro	**SRK**	**PR**
δ_1	1	$1 + \sqrt{2}$
δ_2	0	$1 - \sqrt{2}$
Ω_a	0.42748	0.457236
Ω_b	0.085664	0.077796
A_Z	1	1
B_Z	-1	$-1(1 - B_k)$
C_Z	$A_k - B_k - B_k^2$	$A_k - 2B_k - 3B_k^2$
D_Z	$-A_k B_k$	$-(A_k B_k - B_k^2 - B_k^3)$

Fonte: Traduzido de Ancheyta (2011)

sendo p a pressão, MM_k a massa molar média da mistura na fase k, Z_k o fator de compressibilidade da fase k, R a constante universal dos gases e T_k a temperatura da fase k. No entanto, à esse valor calculado, devemos ainda considerar o fator de correção de Peneloux para o volume molar. Com a densidade, obtemos assim o volume molar calculado, do qual será subtraído o fator de correção de Peneloux(c_{tL}) Peneloux, Rauzy e Fréze (1982), apenas para a fase líquida, como mostram as Eqs.3.61 e 3.62.

$$v_{Corrigido} = v_{Calculado} - c_{tL} \tag{3.61}$$

$$c_{tL} = \sum_{n=1}^{i} 0.40768 \left(\frac{x[i]RTc[i]}{Pc[i]} \right) (0.29441 - Zrai[i]) \tag{3.62}$$

Sendo x[i] a fração mássica da espécie 'i', R a constante universal dos gases, Tc e Pc respectivamente a temperatura crítica e a pressão crítica da espécie 'i' e Zrai[i] o parâmetro de densidade líquida de Rackett de cada espécie 'i'.

Assim, com o volume molar corrigido, pode-se mais uma vez calcular a densidade, já com a correção aplicada, como é mostrado na Eq. 3.63:

$$\rho_k = \frac{MM_k}{v_{corrigido}} \tag{3.63}$$

Conservação do Momento

A equação que representa a conservação de momento para o caso multifásico apresentado, é mostrado na Equação3.64.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\left(\gamma\epsilon_k\rho_k\mathbf{v}_k\right) + \nabla\cdot\left(\gamma\epsilon_k\rho_k\mathbf{v}_k\mathbf{v}_k\right) &= -\gamma\epsilon_k\nabla p + \nabla\cdot\left(\gamma\mathcal{T}_k\right) + \gamma\epsilon_k\rho_k\mathbf{g} \\ -\gamma\epsilon_k\left(\frac{\gamma\epsilon_k\mu_k}{K_k}\mathbf{v}_k + \frac{\gamma^2\epsilon_k^2 C_{2,k}}{2}\rho_k|\mathbf{v}_k|\mathbf{v}_k\right) + \gamma\sum_{\substack{p=1\\p\neq k}}^{n_f}\left[\mathbf{F}_{pk} + \dot{m}_{pk}\mathbf{v}_{pk} - \dot{m}_{kp}\mathbf{v}_{kp}\right] \end{aligned} \tag{3.64}$$

Os dois termos que compõe o lado esquerdo da equação, representam o acúmulo e o termo advectivo, respectivamente. Já no lado direito, em sequência, a força de pressão, a força da tensão cisalhante, a aceleração gravitacional, as resistências ao escoamento devido ao meio poroso e por fim a trânsferência de momento entre as fases, com o termo F_{pk} se relacionando às forças de interface.

Sendo os fluidos em questão considerados newtonianos, o tensor tensão é dado por:

$$\mathcal{T}_k = \epsilon_k\mu_k\left(\nabla\mathbf{v}_k + \nabla\mathbf{v}_k^T\right) + \epsilon_k\left(\lambda_k - \frac{3}{2}\mu_k\right)\nabla\cdot\mathbf{v}_k\mathbf{I} \tag{3.65}$$

com μ_k e λ_k as viscosidades dinâmica e *bulk* da fase k.

Considerando o leito em um escoamento do tipo gotejante, será assumido que apenas as forças de arrastes tem impacto significativo na conservação do momento, como proposto por Gunjal e Ranade (2007) e Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011). Assim, a força líquida de interface, sujeita a condição de que $\mathbf{F}_{pk} = -\mathbf{F}_{kp}$, pode ser escrita como:

$$\sum_{\substack{p=1\\p\neq k}}^{n_f}\mathbf{F}_{pk} = \sum_{\substack{p=1\\p\neq k}}^{n_f}K_{pk}\left(\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_k\right) \tag{3.66}$$

sendo $K_{pk} = K_{kp}$ o coeficiente de arraste entres as fases p e k.

A obtenção dos termos de fechamento para a interação entre as fases por meio do arraste é proposta por Attou e Ferschneider (1999) e Attou e Ferschneider (2000), bem como os cálculos que consideram a presença do meio poroso e a resistência que o mesmo promove. Attou e Ferschneider (1999) definem a força de resistência ao escoamento da fase k devido ao sólido estacionário de forma similar à força de arraste,

$$\mathbf{F}_{sk} = K_{sk}\mathbf{v}_{sup,k} \tag{3.67}$$

tal que K_{sk} é o coeficiente de resistência ao escoamento devido ao meio poroso estacionário e $\mathbf{v}_{sup,k}$ é a velocidade superficial da fase k. Assim, (ATTOU; FERSCHNEIDER, 1999; ATTOU; FERSCHNEIDER, 2000) propõem as seguintes equações:

- Para o coeficiente de arraste gás-líquido:

$$K_{gl} = \epsilon_g \gamma \left[\frac{E_1 \mu_g (1-\epsilon_g)^2}{\epsilon_g^2 d_p^2} \left(\frac{\gamma}{1-\epsilon_g} \right)^{2/3} + \frac{E_2 \rho_g |\mathbf{v}_{sup,gl}| \left(1-\epsilon_g\right)}{\epsilon_g d_p} \left(\frac{\gamma}{1-\epsilon_g} \right)^{1/3} \right] \tag{3.68}$$

- Para o coeficiente de resistência sólido-gás:

$$K_{sg} = \epsilon_g \left[\frac{E_1 \mu_g \left(1-\epsilon_g\right)^2}{\epsilon_g^2 d_p^2} \left(\frac{\gamma}{1-\epsilon_g} \right)^{2/3} + \frac{E_2 \rho_g |\mathbf{v}_{sup,g}| \left(1-\epsilon_g\right)}{\epsilon_g d_p} \left(\frac{\gamma}{1-\epsilon_g} \right)^{1/3} \right] \tag{3.69}$$

- Para coeficiente de resistência sólido-líquido:

$$K_{sl} = \epsilon_l \left[\frac{E_1 \mu_l \gamma^2}{\epsilon_l^2 d_p^2} + \frac{E_2 \rho_l |\mathbf{v}_{sup,l}| \gamma}{\epsilon_l d_p} \right] \tag{3.70}$$

sendo $\mathbf{v}_{sup,gl}$ o vetor velocidade superficial relativa entre a fase gás e a fase líquida escrita como $\mathbf{v}_{sup,gl} = \left(\mathbf{v}_{sup,g} - \mathbf{v}_{sup,l}\right)$ e $\mathbf{v}_{sup,g}$ e $\mathbf{v}_{sup,l}$ são as velocidades superficiais do gás e do líquido, respectivamente. Para definir-se a permeabilidade e o fator de resistência inercial da fase k, K_k e $C_{2,k}$, basta compararmos as Eqs. 3.69 e 3.70 com o quarto termo do lado direito da Eq. 3.64 para obter

- Resistência sólido-gás:

$$\begin{aligned} \frac{\gamma \mu_g}{K_g} &= \frac{E_1 \mu_g \left(1-\epsilon_g\right)^2}{\epsilon_g^2 d_p^2} \left(\frac{\gamma}{1-\epsilon_g} \right)^{2/3} \gamma \\ \frac{\gamma C_{2g}}{2} \rho_g &= \frac{E_2 \rho_g \left(1-\epsilon_g\right)}{\epsilon_g d_p} \left(\frac{\gamma}{1-\epsilon_g} \right)^{1/3} \end{aligned} \tag{3.71}$$

Resolvendo para a permeabilidade e o fator de resistência da fase gás obtém-se

$$K_g = \frac{\epsilon_g^2 d_p^2}{E_1 \gamma} \left(\frac{\gamma}{1-\epsilon_g} \right)^{4/3}$$

$$C_{2g} = \frac{2E_2\left(1-\epsilon_g\right)}{\gamma d_p}\left(\frac{\gamma}{1-\epsilon_g}\right)^{1/3} \tag{3.72}$$

em que E_1 e E_2 são as constantes de Ergun e dependem da forma da partícula.

- Para resistência sólido-líquido:

$$\begin{aligned}\frac{\gamma\mu_l}{K_l} &= \frac{E_1\mu_l\gamma^2}{\epsilon_l^2 d_p^2}\\ \frac{\gamma\epsilon_l C_{2l}}{2}\rho_l &= \frac{E_2\epsilon_l\rho_l\gamma}{\epsilon_l d_p}\end{aligned} \tag{3.73}$$

Resolvendo para a permeabilidade e o fator de resistência da fase líquida obtém-se

$$\begin{aligned}K_l &= \frac{\epsilon_l^2 d_p^2}{E_1\gamma} = \frac{\left(1-\epsilon_g\right)^2 d_p^2}{E_1\gamma}\\ C_{2l} &= \frac{2E_2}{\epsilon_l d_p} = \frac{2E_2}{\left(1-\epsilon_g\right)d_p}\end{aligned} \tag{3.74}$$

O coeficiente de arraste gás-líquido, K_{gl}, descrito na Eq. 3.68 escrito em termos da velocidade relativa intersticial e os coeficientes de resistência ao escoamento apresentados pelas Eqs. 3.72 e 3.74 são os principais termos a serem fornecidos para efetuar a simulação com uma conservação de momento robusta e fiel a um modelo real.

Conservação de Energia

Para a conservação de energia, são considerados a condução, difusão de espécies, reações químicas e dissipações viscosas. Sob a hipótese de um equilibrio térmico no meio poroso é definido a equação da conservação de energia sendo:

$$\begin{aligned}&\frac{\partial}{\partial t}\left[\epsilon_k\left(\gamma\rho_k h_k + (1-\gamma)\rho_p h_p\right)\right] + \nabla\cdot\left(\gamma\epsilon_k\rho_k\mathbf{v}_k h_k\right) = -\gamma\epsilon_k\frac{\partial p_k}{\partial t} + \gamma\boldsymbol{\mathcal{T}}_k : \nabla\mathbf{v}_k\\ &-\nabla\cdot\left(k_{eff,k}\nabla T_k - \gamma\sum_i h_{i,k}\mathbf{J}_{i,k}\right) + \gamma S_k^h + \sum_{\substack{p=1\\p\neq k}}^{n_f}\left[Q_{pk} + \dot{m}_{pk}h_{pk} - \dot{m}_{kp}h_{kp}\right]\end{aligned} \tag{3.75}$$

sendo h_k a entalpia específica da fase k, ρ_p e h_p são a massa específica e a entalpia específica, respectivamente, do sólido que compõe o leito. Os termos do lado esquerdo da Eq. 3.75 representam o acúmulo e advecção de entalpia específica, respectivamente, o primeiro termo do lado direito representa o trabalho de compressão, o segundo a dissipação viscosa, o

terceiro o fluxo difusivo de energia devido a condução e a difusão de espécies químicas, o quarto o termo fonte de entalpia e, por fim, o último termo do lado direito da Eq. 3.75 representa o calor transferido para fase k das fases p somado a taxa líquida de calor devido a mudança de fase. Na Eq. 3.75, $h_{i,k}$ é a entalpia específica da espécie i na fase k e $\mathbf{J}_{i,k}$ é o fluxo por difusão da espécie i na fase k e h_{pk} e h_{kp} são as entalpias específicas de mudança de fase da fase p para fase k e vice versa. $k_{eff.f}$ é a condutividade térmica efetiva na fase k calculada como:

$$k_{eff,k} = \gamma k_k + (1 - \gamma)\, k_p \tag{3.76}$$

Por outro lado, a equação de balanço de energia para as fases secundárias é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\left(\epsilon_g \gamma \rho_p h_p\right) + \nabla \cdot \left(\gamma \epsilon_p \rho_p \mathbf{v}_p h_p\right) &= -\gamma \epsilon_p \frac{\partial p}{\partial t} + \gamma \boldsymbol{\mathcal{T}}_p : \nabla \mathbf{v}_p \\ -\nabla \cdot \left(\gamma \epsilon_p k_p \nabla T_p - \gamma \epsilon_p \sum_i h_{i,p} \mathbf{J}_{i,p}\right) + \gamma \epsilon_p S_p^h + \gamma \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq p}}^{n_f} \left[Q_{kp} + \dot{m}_{kp} h_{kp} - \dot{m}_{pk} h_{pk}\right], \end{aligned} \tag{3.77}$$

h_p corresponde a entalpia específica da fase secundária, k_p é a condutividade térmica na fase secundária, $h_{i,p}$ é a entalpia específica da espécie i na fase secundária e $\mathbf{J}_{i,p}$ é o fluxo por difusão da espécie i na fase secundária. h_{pk} e h_{kp} são as entalpias específicas de mudança de fase da fase p para fase k e vice versa.

A transferência de calor entre as fases deve respeitar a condição de que $Q_{pk} = -Q_{kp}$. Neste trabalho, considera-se que a transferência de calor entre as fases ocorre por convecção, tal que

$$Q_{pk} = \gamma \epsilon_k h_{pk} a_{pk} \left(T_p - T_k\right) \tag{3.78}$$

em que h_{pk} corresponde ao coeficiente convectivo de transferência de calor e a_{pk} a área específica de transferência de calor.

3.2.3 Condições de Contorno

A etapa de definição do caso, consiste na determinação das condições de contorno que foram inseridas ao simulador. No estudo em questão, é considerado a mistura de uma corrente líquida de nafta e uma corrente gasosa de hidrogênio, com composição descrita na Tabela 3.5

Tabela 3.5: Composição em fração mássica das correntes

Espécie	Nafta	Hidrogênio
H_2	0	1
Diolefinas	0.0126	0
Olefinas	0.08740	0
Demais hidrocarbonetos	0.9	0

Fonte: Autoria Própria

Normalmente, em um reator do tipo TBR, existe uma alta relação entre a corrente gasosa e a corrente líquida. Essa razão costuma ser apresentada pelo termo chamado de razão de carga, cujo unidade usual é Nm^3 de gás para m^3 de líquido. Para o trabalho em questão, considerou-se uma razão de carga de $30Nm^3/m^3$ gás-líquido, resultando nas vazões mássicas que são apresentadas na Tabela 3.6. Os dados da Tabela 3.5 e de razão de cargas foram determinados com base no trabalho de (PENTEADO et al., 2021). Para o modelo foi considerado turbulência apenas na zona livre, com o modelo $k - \epsilon$ - '*Realizable Enhanced Wall Treatment*', para as demais zonas, considerou-se escoamento laminar.

Tabela 3.6: Condições de contorno consideradas na entrada.

Condição	Valor
Vazão Mássica Líquido (kg/s)	22,13
Vazão Mássica Gás (kg/s)	0,09823
Temperatura (K)	403
Pressão de Operação (MPa)	1,847290

Fonte: Autoria Própria

No entanto, essas composições e vazões apresentadas, não são as condições definitivas do estudo em questão. Conforme a descrição da seção de modelagem matemática, essa mistura inicial ocorrerá em uma região anterior ao domínio geométrico deste trabalho. .

Com as informações da Tabela 3.5, e as condições da Tabela 3.6 calculou-se um Flash obtendo-se, assim, duas correntes da mistura, em fases e composições distintas, apresentadas nas Tabelas 3.7 e 3.8

Tabela 3.7: Composição em fração mássica das correntes misturadas pós *Flash* na entrada do reator.

Espécie	**Nafta Líquida**	**Nafta Vapor**
H_2	0,01772	0,65901
Diolefinas	0,01199	0,00558
Olefinas	0,07804	0,05509
Demais hidrocarbonetos	0,89225	0,28032

Fonte: Autoria Própria

Tabela 3.8: Condições de contorno consideradas na entrada do reator.

Condição	**Valor**
Vazão Mássica Líquido (kg/s)	20,4161
Densidade Líquido (kg/m^3)	608,2
Vazão Mássica Vapor (kg/s)	1,8121
Densidade Vapor (kg/m^3)	15,13
Fração Volumétrica	0,7811

Fonte: Autoria Própria

Além das condições de entrada fornecidas nas Tabelas 3.7 e 3.8, os demais modelos considerados para a implementação da simulação do reator de leito gotejante e da

hidrogenação seletiva de diolefinas são apresentados na Tabela 3.9. Todos os modelos citados foram apresentados na sessão de Revisão da Literatura. Os códigos de funções definidas pelo usuário (UDF) utilizados para a implementação desses modelos estão dispostos na sessão de Anexos.

As porosidades médias adotadas para as camadas com partículas sólidas do leito foram baseadas em porosidades médias padrão de acordo com a geometria do catalisador escolhido. Para a zona de amortecimendo, considerou-se partículas em formato de macro-rings, de 8mm de diâmetro e porosidade média de 0,55, como base nas informações de Penteado et al. (2021).

Para a região de leito catalíticos, foi considerada partículas trilobes, de 1,3mm de diâmetro característico, resultando em uma porosidade média de 0.494 e para a região de suporte, na saída do reator, utilizou-se os dados de partículas esféricas de 3mm de diâmetro, com porosidade média de 0,52.

Tabela 3.9: Modelos utilizados na simulação.

Modelos	**Fonte**
Distribuição de Porosidade	Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011) com Distribuição Gaussiana
Cinética	Penteado et al. (2021)
Transferência de Massa	Piché et al. (2001)
Arraste e resistências	Attou e Ferschneider (1999)
Fator de Maldistribuição	Marcandelli et al. (2019)

Fonte: Autoria Própria

Desse modo, com as condições propostas, o capítulo a seguir busca apresentar os resultados obtidos, desde a discretização das geometrias propostas, aos valores pertinentes às características de escoamento e saturação das diolefinas.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Os resultados apresentados nessa seção foram obtidos a partir da aplicação das condições de contorno e das modelagens propostas no capítulo anterior respondendo às principais questões levantadas na Introdução deste trabalho, e avaliando as hipóteses propostas.

No primeiro momento é avaliado o domínio no qual as simulações foram realizadas, de modo a determinar a discretização ideal. Em seguida, os resultados do efeito da distribuição de porosidade e seu perfil são exibidos.

As características do escoamento, como queda de pressão, retenção de líquido e maldistribuição são discutidos na sequência e comparados em relação ao arranjo de entrada do reator. Por fim, os resultados da conversão das diolefinas e da transferência de massa são apresentados e discutidos.

4.1 Teste de Independência de Malha

O método GCI apresentado na Seção 3, foi aplicado para estimar a incerteza devido a discretização espacial. Para tal, foram criados 3 malhas com diferentes refinos, 782253. 1563618 e 2479083. Para essas malhas, foram realizadas simulações de escoamentos simples, em um meio poroso de mesmas características, e coletadas 3 variáveis para a análise requerida pelo método GCI. A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos:

As informações de GCI da Tabela 4.1 fornece incerteza devido a discretização dos resultados obtidos nas comparações entre as malhas, de acordo com a aplicação do método proposto por Roache (1994). É possivel observar que das três malhas selecionadas houve pouca variação dos resultados, resultando em um baixo valor de GCI tanto para a combinação de malhas 1-2 e 2-3.

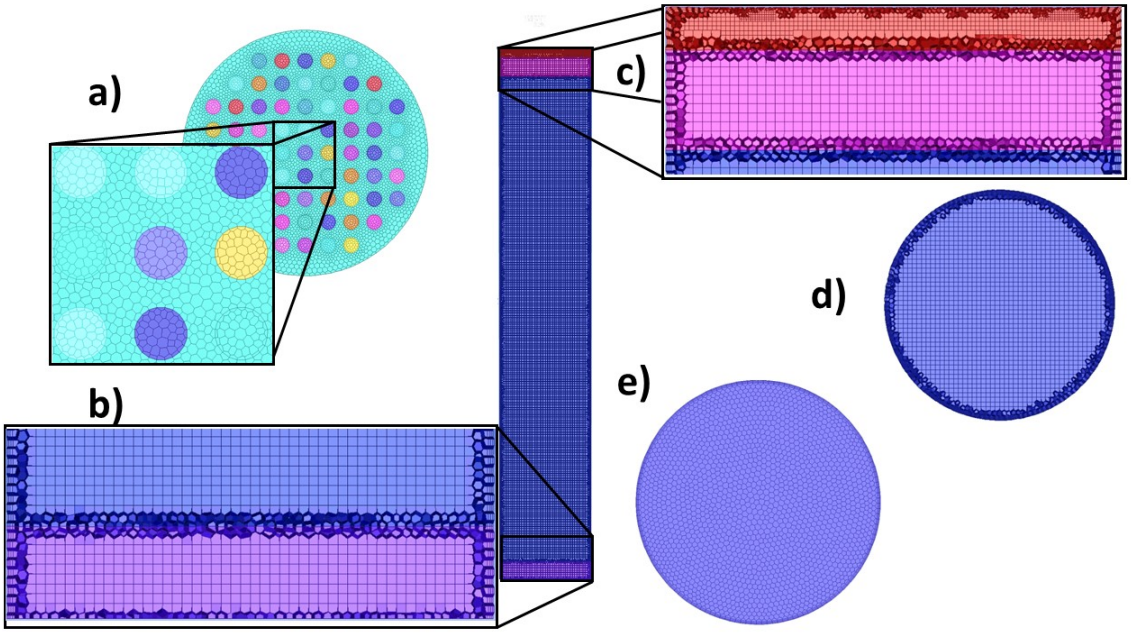
Tabela 4.1: Resultados do teste de efeito do refinamento da malha.

ϕ	Malha 1 - (782253)	Malha 2 - (1563618)	Malha 3 - (2479083)	GCI_{21}	GCI_{32}
Volume líquido Retido (m^3)	7,908896	7,892869	7,887653	0, 400804%	0, 580094%
ΔP **(Pa)**	71330	71265,75	71249,3	0, 139819%	0, 202363%
Fração Média de líquido	0,425467	0,424547	0,424266	0, 39994%	0, 57884%

Fonte: Autoria Própria

Desse modo, atendo-se ao fato de que todos os resultados convergiram para um valor de GCI inferior a 5%, a malha com menor quantidade de elementos, e por consequência a menos dispendiosa de recursos e tempo computacional, será escolhida. Sendo essa a Malha 1 de 782253 elementos.Os detalhes da malha selecionada são apresentados na Figura 4.1.

Figura 4.1: Resultado da Discretização do Domínio. a) Plano de Entrada do leito. b) Corte transversal da região de saída. c) Corte Transversal da Região de Entrada. d) Plano em seção radial do leito. e) Plano de Saída do leito



Fonte: Autoria Própria

A Figura 4.1 apresenta a malha construída via *Fluent Mesher* V19.2. Devido á pequena área dos orifícios de entrada em relação à area total da face de entrada, optou-se por realizar

a construção de uma malha híbrida. Na região de entrada e de saída, utilizou-se forma tetraédricas que foram convertidas em poligonais, como é apresentado nas Figuras 4.1(a) e 4.1(b).

Apesar de não conter orifícios pequenos na saída, como na entrada, ainda é necessário manter a utilização dos tetraedros convertidos em poliedros. A formação de *o-grids* para utilização de malhas exclusivamente hexaédricas nessa região circular se torna de difícil produção pois não seria possível espelhar o *o-grids* ao longo do leito, uma vez que na região de entrada ele é impossibilidado devido ao prato distribuidor.

Dessa maneira, ao realizar o corte transversal na geometria, observa-se a transição entre as malhas poliédricas, concentradas nas regiões de contato e da parede, e as hexaédricas, concentradas no centro da estrutura. Nas Figuras 4.1(b) e 4.1(c) pode-se observar essa transição, além das camadas de prismas poliédricos adicionados na parede.

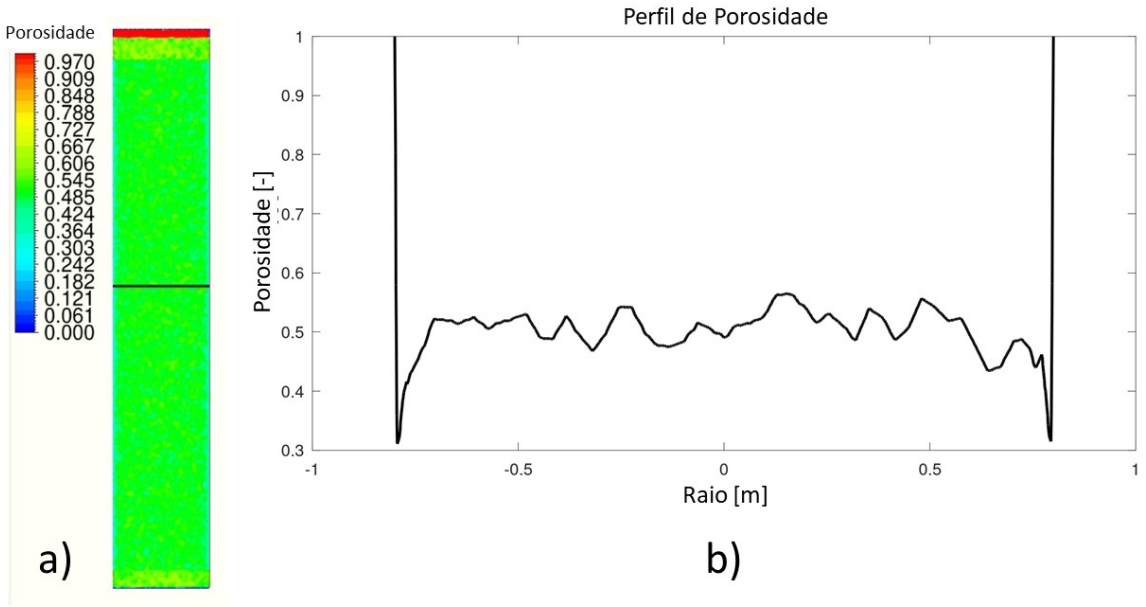
4.2 Perfil de Porosidade

Os estudos bibliográficos deste trabalho apresentaram diversas relações para descrever a distribuição de porosidade em leitos catalíticos. Conforme mencionado na Tabela 3.9, optou-se pelo uso da distribuição proposta por Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011), baseada em seus resultados experimentais para partículas trilobes. No entanto, adicionou-se ainda uma flutuação randômica local com média igual ao valor local dado pela equação de Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011) e um desvio padrão de 15% do valor médio de modo a representar a aleatoriedade da disposição do modelo sock.

A Fig. 4.2 apresenta o perfil de porosidade especificado pela combinação da equação de Bazmi, Hashemabadi e Bayat (2011) e uma variação randômica local. Todas as simulações foram realizadas com a mesmo distribuição especificada. Na Fig. 4.2 (a), o campo da porosidade em um plano longitudinal no centro do reator, evidencia a diferença da porosidade entre as regiões em que o leito foi dividido.

A alta porosidade da região de entrada, com valor de 1, indica a ausência de partículas e o caminho completamente livre. No entando, em sequência, na zona de amortecimento, com a presença de partículas, nota-se uma queda drástica do valor de porosidade, iniciando então a resistência ao escoamento devido à fase sólida.

Figura 4.2: Distribuição de porosidade. a) Mapa. b) Perfil de Porosidade



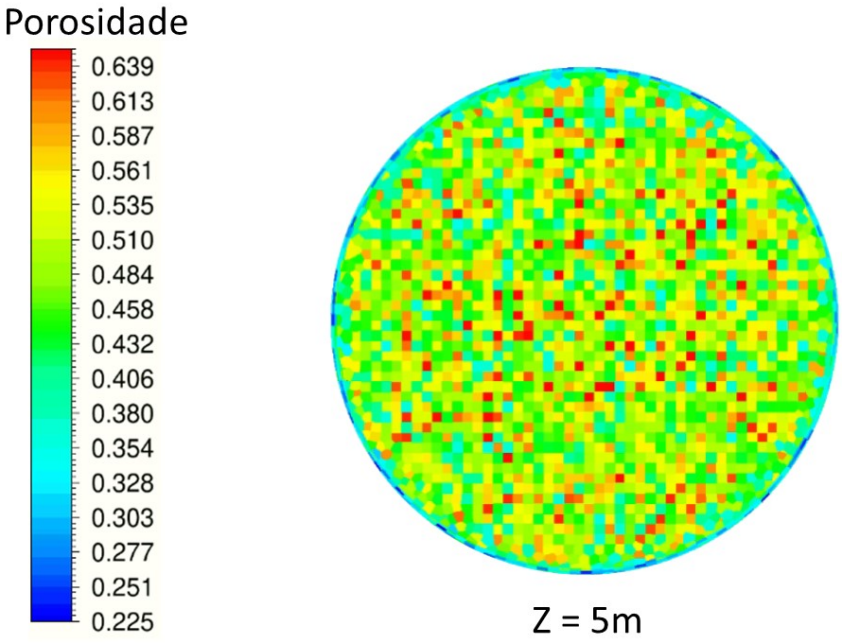
A porosidade é ainda menor para a região catalítica, a qual possui partículas de menor diâmetro quando comparada com a zona de amortecimento e a zona de suporte ao fim do reator. A linha escura no centro do plano indica o local em que o perfil de porosidade foi traçado na Fig. 4.2 (b).

A Fig. 4.2 (b) apresenta o comportamento randômico esperado da distribuição da porosidade, obtendo valores mais baixos próximo à parede, porém com o valor de 1 na parede em si. Essa variação é assimétrica devido à introdução do componente aleatório, fornecendo uma variação de 15% do desvio.

Como complemento, a Fig. 4.3 tem o intuito de apresentar, na mesma altura de 5 m, o valor em cada face dos elementos que compõem a seção transversal do leito. A imagem permite notar o efeito da aleatoriedade, com algumas faces obtendo altos valores de porosidade mesmo em uma região mais externa, porém em menor quantidade quando comparadas com a região mais central da imagem.

O comportamento randômico da Fig. 4.2 (b) é justificado pela imagem apresentada na Fig. 4.3, e apresenta uma alternativa na representação da porosidade de modo a contabilizar o efeito *sock* em que as partículas se encontram distribuídas de forma aleatória pelo leito.

Figura 4.3: Distribuição de porosidade nas faces dos elementos da seção transversal do leito.



4.3 Queda de Pressão e Retenção de Líquido

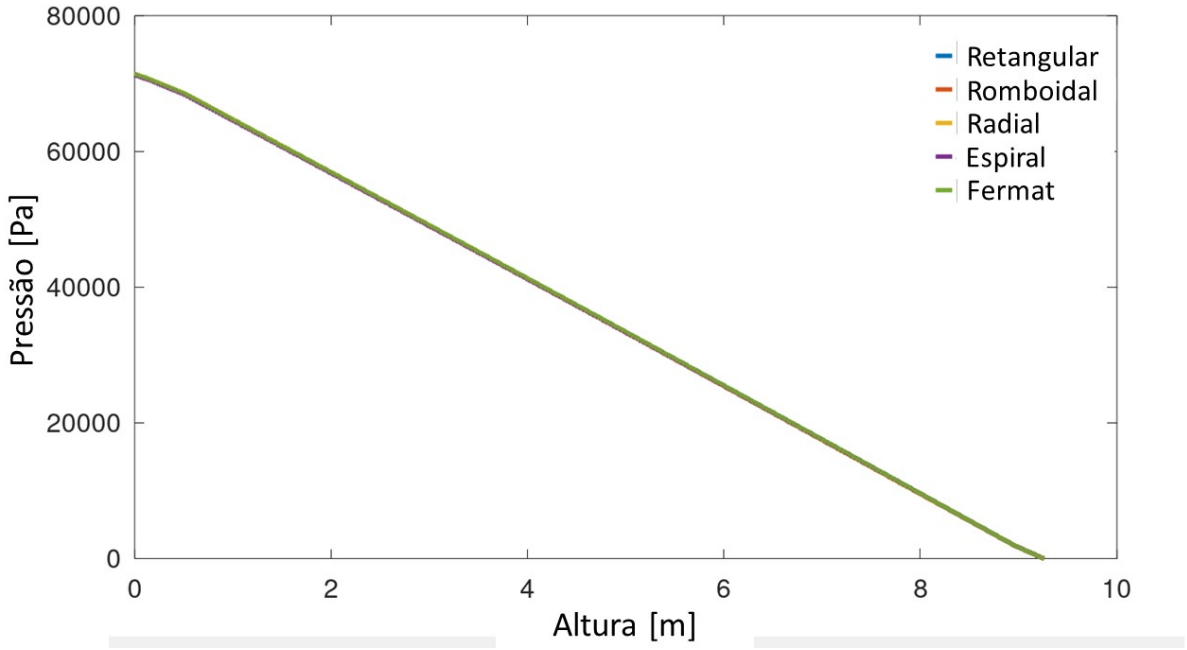
Em um escoamento vertical, para baixo e livre de partículas ou geometrias complexas, espera-se que a pressão exercida no inicio do escoamento sofra poucas alterações. No entanto, em um leito catalítico, como o apresentado neste trabalho, as partículas de amortecimento, catalisadores e partículas de suporte irão oferecer uma resistência ao escoamento livre, ocasionando em um aumento de pressão no início do reator, que irá diminuir até a pressão de operação ao final do leito.

Essa queda de pressão, a diferença entre a pressão relativa no início do leito até o final, é um parâmetro de estudo de validação de modelos de arraste, como os propostos por Attou e Ferschneider (1999). Esses modelos foram aplicados aos 5 arranjos e os resultados da pressão relativa ao longo do leito são apresentados no perfil da Fig. 4.4.

A Fig. 4.4 apresenta as cinco linhas do perfil de queda de pressão sobrepostas entre si. Isso indica uma mínima variação entre as pressões relativas do 5 arranjos. Esse resultado traz indícios de que a geometria do prato distribuidor tem pouco influência nos resultados de queda de pressão no leito, embora possam apresentar quedas de pressão distintas no próprio distribuidor.

No entanto, vale ressaltar que os arranjos propostos foram escolhidos por desenhos já existentes na literatura com adição de dois modelos de distribuição em circunferência

Figura 4.4: Perfil da pressão relativa do leito.



(Espiral e Fermat). Todos os modelos possuem uma densidade de gotejamento, DPD, próximo ao proposto por Hanusch et al. (2019).

Uma métrica comum de apresentar os resultados de queda de pressão é tratando o valor por metro de leito catalítico. Para isso, é obtida a diferença dos valores de pressão no ínicio da zona de catalisadores e no final, e dividido esse valor pela altura total de 8,45m. Os resultados são apresentados na Tabela 4.2:

Tabela 4.2: Resultados de queda de pressão e retenção líquida

Distribuidor	$\Delta P[kPa/m]$	Retenção
Retangular	7.86	0.4396
Romboidal	7.86	0.4408
Radial	7.87	0.4408
Espiral	7.84	0.4376
Fermat	7.87	0.4388

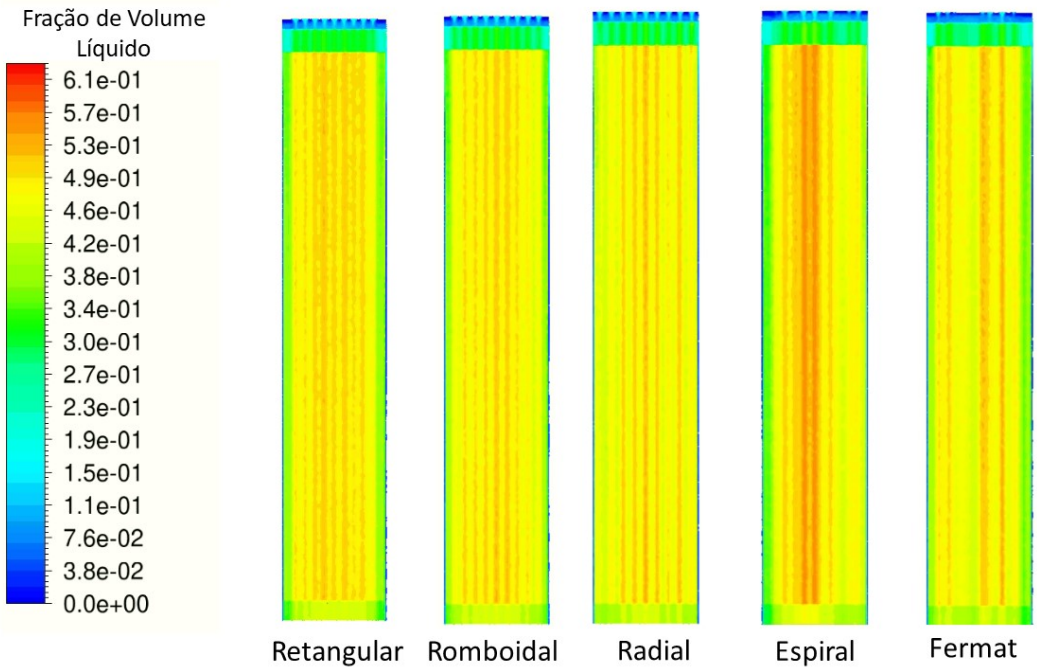
A Tabela 4.2 apresenta as métricas de queda de pressão por metro de leito catalítico para todos os arranjos propostos, bem como a média em volume da retenção de líquido. Em geral, assim como aponta o perfil da Fig. 4.4, há pouca variação na queda de pressão devido ao arranjo do distribuidor de entrada.

Esses resultados são esperados, uma vez que os arranjos mantiveram o padrão de diâmetro de orifícios, mantendo uma igual vazão de alimentação. Da mesma forma, o leito catalítico é semelhante e a resistência imposta pela fase sólida teria a mesma influência em todos os casos.

Para avaliar melhor o resultado de retenção, a Fig. 4.5 apresenta os mapas da fração volumétrica da fase líquida no leito. Esses resultados permitem observar uma semelhança entre a disposição fase líquida para os arranjos Retangular, Romboidal e Radial, bem como uma diferença mais significativa para os arranjos Espiral e de Fermat.

Nota-se que os três primeiros arranjos apresentam uma certa uniformidade dos valores na região central do plano, com uma pequena oscilação da fração volumétrica devido à própria oscilação do perfil de porosidade apresentado na Fig. 4.3. No entanto, para o arranjo Retangular e Romboidal, destaca-se que na região da parede, há uma diminuição do valor da fração volumétrica de líquido, em comparação com o arranjo Radial.

Figura 4.5: Mapa da fração de volume da fase líquida no leito.



O arranjo Espiral, mostra regiões mais escuras na parte central do plano. Isso ocorre não apenas pela variação da porosidade, mas também pelo próprio desenho do distribuidor. O arranjo Espiral possui uma concentração de orifícios um pouco maior na região central, onde as primeiras revoluções ocorrem rapidamente, por terem um menor raio. Isso resulta em uma maior vazão de alimentação nessa região, ocasionando em uma maior acumulo de líquido.

Algo semelhante, porém mais discreto, ocorre com o arranjo de Fermat, no qual em algumas regiões mais externas, os orifícios de entrada se aproximam mais, formando locais com uma vazão de alimentação mais concentrada.

Os resultados apontam que apesar de presentes e relevantes para o estudo, as variações na distribuição dos arranjos propostos possuem pouca influência na queda de pressão e na retenção média de líquido no leito. No entanto, a Fig.4.5 permite obter uma ideia inicial do que é esperado nos estudos de maldistribuição, uma vez que indica uma maior uniformidade para arranjos como o Radial, e menor uniformidade para arranjos como o Espiral.

Dada a vazão de alimentação, o cálculo da velocidade espacial do líquido por hora (LSHV), permite obter uma métrica adicional a fim de comparar os resultados com a literatura. No estudo proposto, obteve-se um LHSV de 6,49. Esse valor é mais alto do que os limites de LHSV e de vazão de líquido estudados por Gunjal e Ranade (2007) e Larachi (1991), porém os dados de queda de pressão e de retenção de líquido se mostram menores do que a tendência dos estudos desses autores.

No entanto, há uma dificuldade de efetuar as comparações. Gunjal e Ranade (2007) utilizam uma corrente de hidrocarbonetos com propriedades distintas, de maior densidade, e uma razão de hidrogênio carga superior à trabalhada nesta dissertação. Larachi (1991) trabalha com dados experimentais de diversas misturas, nenhuma das quais possui propriedades próximas à da nafta e hidrogênio.

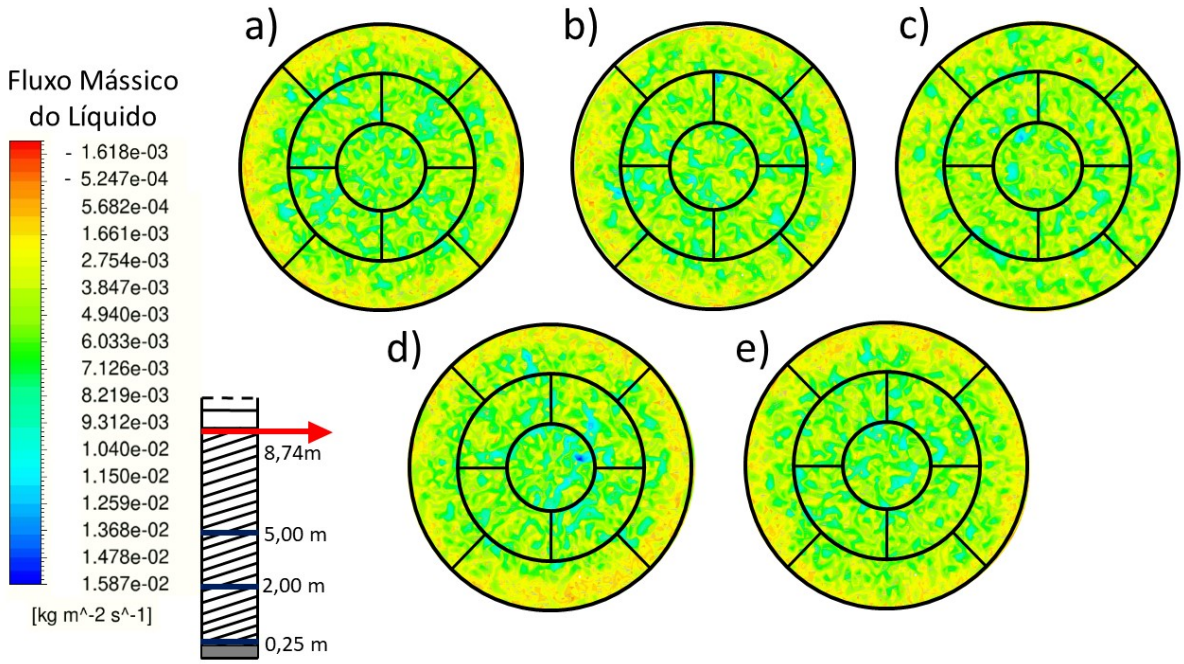
Além disso, ambos lidam com reatores de tamanhos distintos, e partículas diferentes. As dimensões do reator, partículas e características das misturas usadas nesta dissertação não possuem correspondência com as principais referências de reatores de leito gotejante. No entanto, os resultados se mostram semelhantes aos obtidos por Penteado et al. (2021).

4.4 Maldistribuição de líquido

O fator de maldistribuição do líquido (M_f) no leito consiste na métrica que determina a eficiencia dos mecanismos de distribuição implementados na coluna. Seja via pratos distribuidores, aplicação das zonas de amortecimento ou controle das vazões. Esta seção busca mostrar os resultados obtidos para as diferentes geometrias de distribuição projetadas para este trabalho.

Conforme o levantamento bibliográfico e a Tabela 3.9 indicam, o modelo utilizado foi o de Hoek, Wessinlingh e Zuiderweg (1986) revisitado por Marcandelli et al. (2019). No caso da propriedade para os cálculos, optou-se pelo uso de fluxo mássico do líquido em 4 alturas diferentes do leito. Isso permitiria observar possíveis alterações ao longo do leito. Assim, as alturas escolhidas foram a de 8,74m, 5m, 2m e 0,25m.

Figura 4.6: Distribuição do fluxo mássico a 8,74 m de altura do leito. a)Retangular b) Romboidal c) Radial d) Espiral e) Fermat



A Fig. 4.6 apresenta os mapas dos fluxos mássicos para uma altura de 8.74m, logo abaixo da zona de amortecimento. Os resultados das 5 geometrias são dispostas com uma grade superficial a fim de mostrar as divisões propostas para o cálculo da maldistribuição. Ao todo, a face foi dividida em 9 seções, das quais o valor médio do fluxo mássico traria a contribuição para o cálculo do M_f.

Os resultados da Fig. 4.6 permitem a realização de considerações iniciais sobre os resultados esperados. Considerando que o M_f se trata de uma análise da variação dos resultados, em que quanto menor a variação melhor a distribuição da fase líquida, analisando a escala de cor vê-se que há predominancia do verde e do amarelo que possuem valores muito próximos de fluxo mássico. Desse modo, espera-se encontrar baixos valores do fator de maldistribuição para todos os modelos de entrada.

No entanto, apesar de pequena, a variação ainda está presente. Em destaque, nota-se a Fig.4.6 (d), que representa a geometria Espiral. Observa-se que as zonas externas,

principalmente a sul e a leste, possuem uma predominância da cor amarela, indicando um menor fluxo, quando comparada com as zonas internas e central.

De modo distinto, na Fig.4.6 (c), do arranjo Radial, nota-se pouca distinção entre as zonas, mostrando um maior equilíbrio dos valores do mapa. Esses dois aspectos indicam que os valores da maldistribuição do arranjo Radial devem ser menores que o do arranjo Espiral.

Para confirmar essas suposições, os cálculos propostos por Hoek, Wessinlingh e Zuiderweg (1986) e Marcandelli et al. (2019) foram realizados e os resultados são apresentados na Tabela 4.3:

Tabela 4.3: Fator de maldistribuição do líquido - M_f

Altura	Retangular	Romboidal	Radial	Espiral	Fermat
8.74 (m)	0.0439	0.0371	0.0283	0.0594	0.0414
5.00 (m)	0.0577	0.0539	0.0484	0.0818	0.0603
2.00 (m)	0.0625	0.0580	0.0512	0.0759	0.0637
0.25 (m)	0.0509	0.0473	0.0440	0.0692	0.0560
Média	0.0537	0.0491	0.0430	0.0716	0.0554

Os resultados apresentados na Tabela 4.3 apontam, no geral, uma boa distribuição para todos as geometrias propostas, com baixos valores de maldistribuição do líquido. No entanto, há de fato variação entre os arranjos estudados e essas diferenças condizem com o resultado esperado ao se observar o fluxo mássico da fase líquida da Fig. 4.6.

No primeiro momento, observando os dados da altura de 8,74 m, é evidenciado que o arranjo Radial apresenta o menor valor de M_f, e o arranjo Espiral o maior, indicando assim, respectivamente, o melhor e pior resultado para essa altura, conforme especulado ao estudar o mapa do fluxo mássico.

Os arranjos Retangular, Romboidal e de Fermat apresentaram valores intermediários, com o Romboidal se aproximando mais dos resultados do arranjo Radial, e o de Fermat se aproximando dos resultados da Espiral. Esse padrão se seguiu para as demais alturas do leito, com o melhor resultado sendo sempre do arranjo Radial.

No entanto, vale destacar que para as alturas de 5m e 2m, ambas dentro da zona catalítica, os valores de maldistribuição de todos os arranjos aumentaram, quando comparados com os valores imediatamente após a zona de amortecimento e o da zona de suporte.

Entende-se que devido a região catalítica possuir partículas de menor tamanho, e por consequência apresentar regiões de menor porosidade, há formação de pequenos caminhos preferenciais, concentrando o fluxo mássico em regiões de maior porosidade, principalmente na região central do leito. Esse comportamento afetaria a distribuição, aumentando o desvio e por consequência o valor de M_f.

Desse modo, apesar de serem pequenas as diferenças, o fator de maldistribuição aponta o arranjo radial, dentre as geometrias estudadas, como o de melhor distribuição da fase líquida. Nas seções seguintes, os resultados das reações químicas e transferência de massa são apresentados. Devido ao fato da reação química ocorrer apenas na fase líquida, espera-se que a diferença na distribuição tenha influência nos resultados coletados de conversão de diolefinas e no consequente deslocamento do equilíbrio de espécies entre as fases.

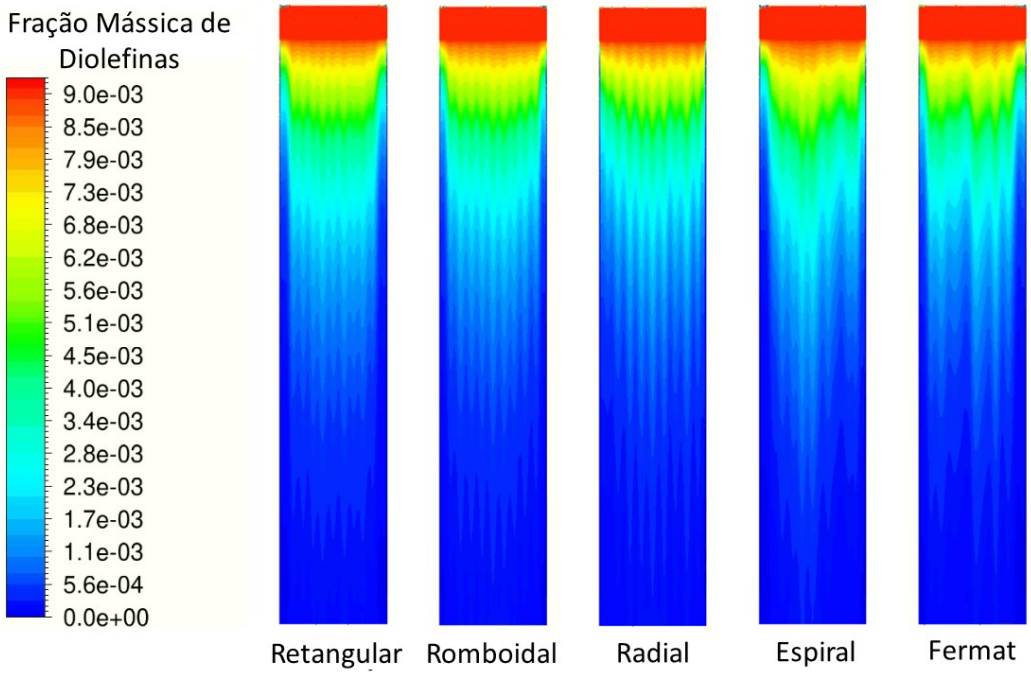
4.5 Reação Química

A hidrogenação seletiva das Diolefinas foi implementada segundo o modelo cinético proposto por Penteado et al. (2021). Trata-se de uma reação de ordem 3/2, a qual ocorre apenas na fase líquida da zona catalítica do leito. Desse modo, visto que as seções anteriores apresentaram variações relevantes na distribuição do líquido logo após a saída da zona de amortecimento, nota-se que esses impactos estão, também, presentes nos dados de conversão.

A Fig. 4.7 apresenta os mapas da fração mássica de diolefinas no leito. No primeiro momento nota-se a ausência da variação da fração mássica da espécie nas regiões superiores, a zona livre de entrada e a zona de amortecimento, conforme proposto. A partir do início do leito catalítico, percebe-se o rápido consumo da fração mássica de diolefinas.

Vale ressaltar, que em todos os arranjos o consumo inicial dá-se pela região mais próxima à parede. Nessa região, conforme mostra os dados de fração volumétrica do líquido da Fig. 4.5, há uma menor quantidade da fase líquida, fazendo com que a reação termine primeiro nessa região. Assim, pode ser observado a formação de um perfil parabólico nos arranjos com melhor distribuição do líquido.

Figura 4.7: Mapa da fração mássica de diolefinas no leito.



Esse comportamento é um indicativo de uma zona morta para a reação química, uma vez que a ausência da fase líquida implica na ausência da reação. Isso resultará em um desperdício de massa de catalisadores, que não estarão sendo utilizados no reator.

A influência do perfil de porosidade também se encontra presente, indicada pela oscilação dos valores apresentados nos mapas de fração mássica de diolefinas, resultando no aspecto de 'cascata'. Destaca-se, porém, a diferença ocasionada no arranjo Espiral e no de Fermat devido a disposição dos ofícios. O perfil parabólico se torna amorfo, e observa-se mais rapidamente o aparecimento das zonas reacionais mortas nas regiões próximas a parede, evidênciadas nos mapas de fração volumétrica da Fig. 4.5.

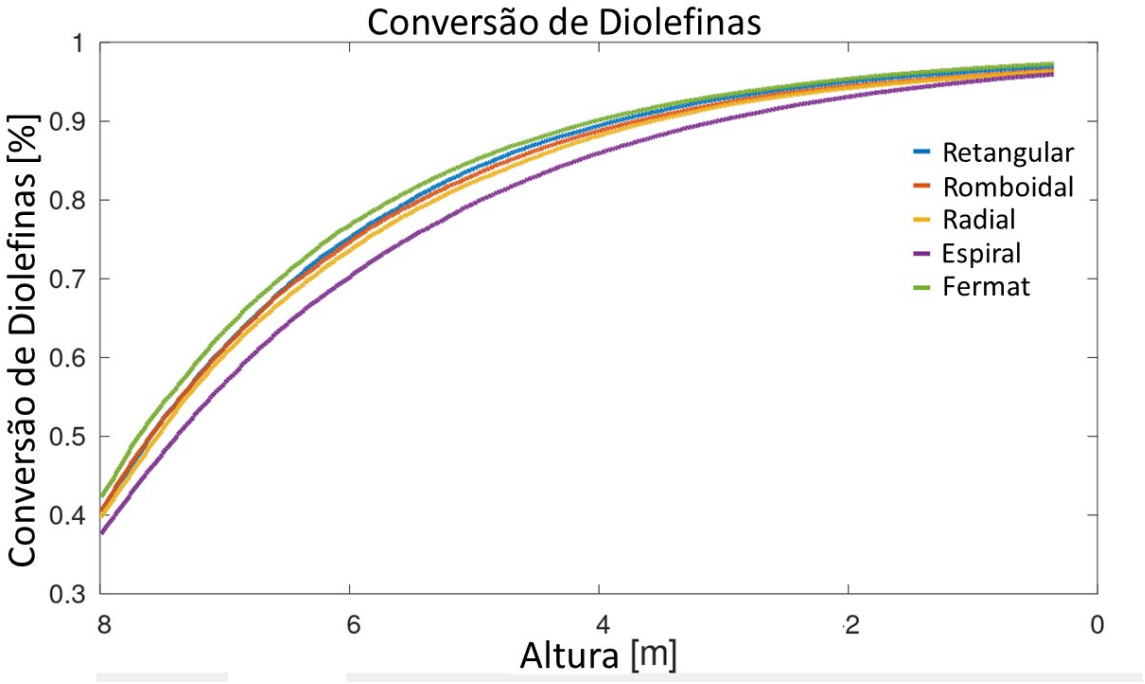
Os mapas apontam uma conversão muito próxima de 100%, no entanto, analisando os valores médios das seções transversais no início e no fim do reator, obtém-se um valor de 98% para todos os arranjos. Porém, a Fig.4.7 permite observar que a obtenção desses valores ocorrem em momentos diferentes.

No caso da espiral de fermat, por exemplo, observa-se que a fração mássica das diolefinas se torna próximo de zero em uma altura do leito anterior ao dos demais arranjos. Isso trás um resultado curioso, uma vez que a Espiral de Fermat não possui o melhor fator de maldistribuição.

Esse resultado pode ser melhor investigado observando o perfil da conversão média das diolefinas na seção tansversal do leito apresentados na Fig. 4.8. Nota-se que por mais que

todos os arranjos eventualmente cheguem ao mesmo resultado final, a velocidade com que isso acontece em determinadas partes do leito são diferentes.

Figura 4.8: Perfil da conversão de diolefina em olefina ao longo do leito.



Nota-se que no arranjo de Fermat, o mesmo se mantém em uma conversão acima que os demais até o final da curva paresentada na Fig. 4.8. Isso indica que esse arranjo proporcionou uma distribuição que permitiu um consumo mais acelerado das diolefinas.

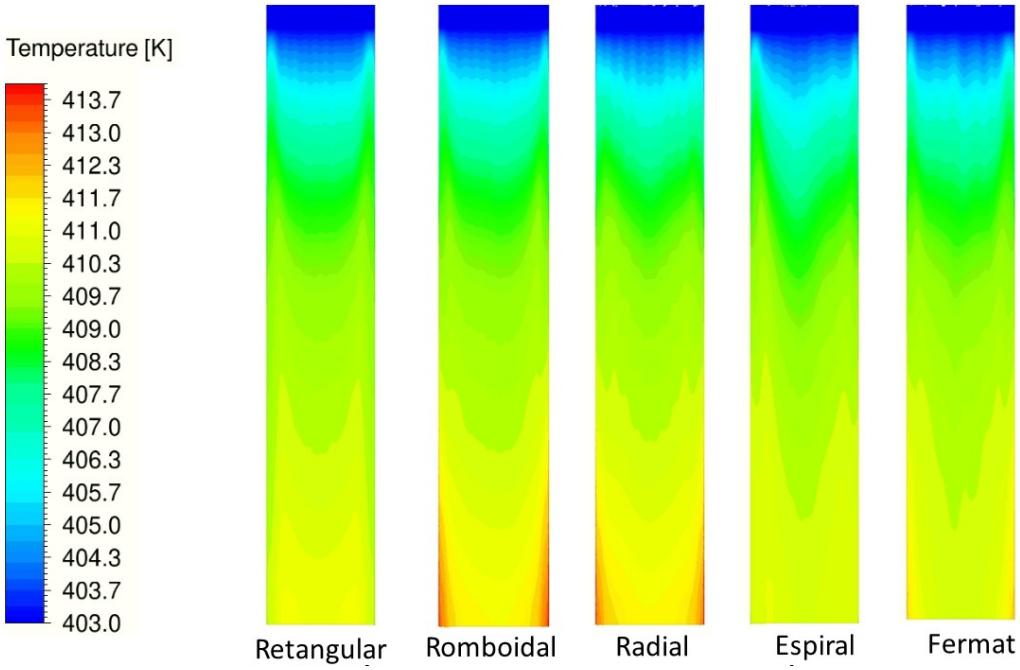
Tomando por base, a altura de 6 m, por exemplo. Nota-se que a conversão no arranjo de Fermat já era de aproximadamente 78%, em comparação aos 70% do arranjo Espiral, 74,5% do arranjo Radial e 75% dos arranjos Romboidal e retangular.

Apesar da pequena a diferença, pensando em termos de projetos de reatores, ao se levar em conta a altura necessária para uma conversão total em um reator de comportamento não ideal, sendo a maldistribuição e disposição da fase líquidafatores chaves no comportamento destes reatores, a disposição da entrada pode ser um fator importante a fim de se obter uma distribuição necessária para um conversão mais rápida e um reator menor.

Outro ponto a ser considerado em relação á reação química, é o aumento da temperatura do leito ocasionada pela reação exotérmica. O calor de reação é mostrado na Tabela 2.6 e o resultado de sua aplicação no modelo da simulação proposta é apresentado na Fig. 4.9.

De modo geral, a reação estudada ocasionou um aumento de aproximadamente 10 K na temperatura do leito. Um valor abaixo do encontrado por Araújo (2016), visto que se tratam de cinéticas e condições de mapas diferentes.

Figura 4.9: Mapas da temperatura no leito.



O perfil parabólico encontrado no consumo das diolefinas se encontra presente na análise da temperatura. Uma vez que a temperatura é função da reação, nota-se que assim como o consumo de diolefinas foi mais rapido na região próximo à parede, o aumento de temperatura também segue essa tendência.

Um ponto de destaque se dá pelo tempo necessário para obtenção do estado estacionário no que se refere ao balanço de energia. O aumento da temperatura em determinadas regiões, resulta em um gradiente de temperatura que tende buscar o equilíbrio em relação as regiões vizinhas. No entanto,o efeito da inércia térmica implica em um tempo de simulação elevado para a obtenção de um estado estacionário.

Em termos de concentração, os arranjos já apresentavam a conversão de 98% a partir dos 100 s de tempo de simulação. No entanto, o perfil de temperatura se mostrava em constante mudança mesmo após 800 s de tempo de simulação. Os resultados apontados no mapa da Fig. 4.9 são de 1000s de tempo de simulação, quando a variação entre passos de tempo se mostrou muito pequena e possível de extrair conclusões.

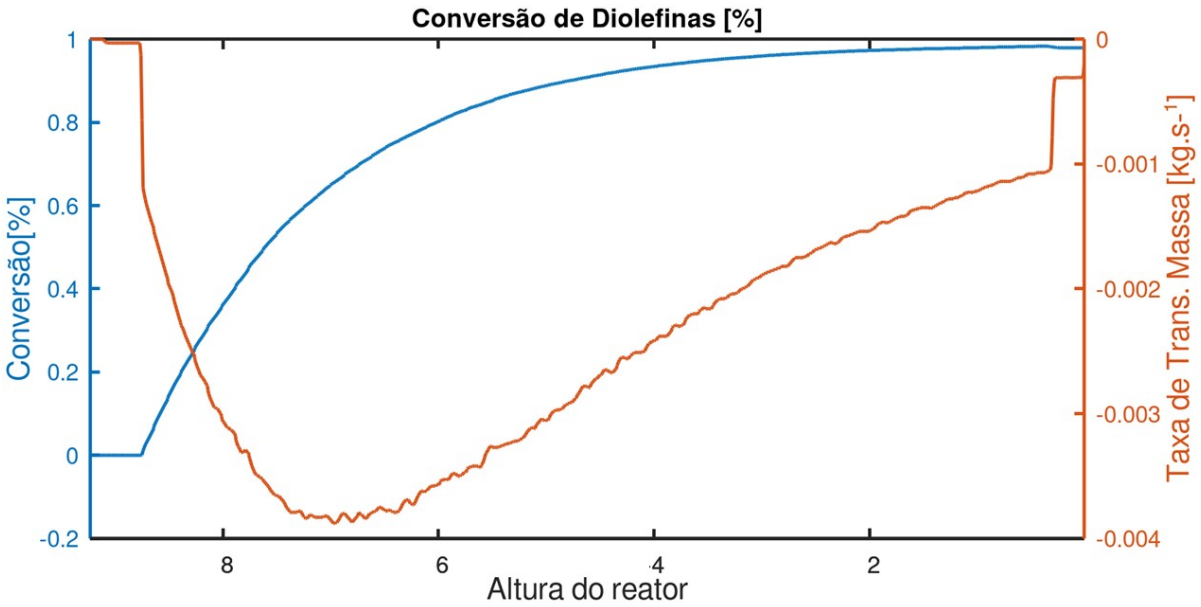
4.6 Transferência de Massa

A alimentação de nafta ao sistema, dada as condições utilizadas de temperatura e pressão, e também à mistura da corrente líquida com a corrente de hidrogênio estão propensas a formação de duas fases que se mantém em equilíbrio termodinâmico.

A variação das espécies que compõem as misturas acarretam em um deslocamento desse equilíbrio, sendo necessário implementar as equações discutidas nos materiais e métodos. No caso estudado, o único fenômeno considerado que pode afetar a composição das fases é a reação química, cujo resultados foram apresentados na seção da reação química.

A reação se torna a precursora da força motriz para o fenômeno de transferência de massa, sendo responsável pela geração do gradiente de potencial químico. Assim, a fim de discutir a relação entre ambos os resultados, inicialmente apresenta-se na Fig. 4.10 o perfil comparativo da conversão de diolefinas com a taxa de transferência de massa ao longo do leito.

Figura 4.10: Perfil da conversão média de diolefinas e da taxa de transferência de massa média de diolefinas na seção transversal.



Vale destacar que o sinal negativo na taxa de transferência de massa indica o sentido em que a transferência está ocorrendo. Nesse caso, o sinal negativo representa a taxa da fase vapor para a líquida, uma vez que no set-up da simulação, é especificado que o valor positivo se refere à fase líquida para a gasosa.Desse modo, os valores de taxa de transferência de massa

apontados na Fig.4.10 indicam a todo momento transferência de diolefinas da fase vapor para a fase líquida.

Nos primeiros centímetros do leito, nota-se o valor de 0 para a conversão e para a transferência de massa, por se tratar de uma região inerte e a condição de entrada ser estabelecida já em equilíbrio das espécies. Próximo aos 8,5 m de altura, ao iniciar a zona catalítica, é apresentado a rápida conversão das diolefinas com o aumento do módulo da taxa de transferência de massa.

As fases que se encontravam em equilíbrio passam a sentir a perturbação da reação química, inicia-se o consumo acelerado dos reagentes: Hidrogênio e diolefinas. Isso demanda que haja a transferência desses reagentes que estão na fase vapor para a fase líquida, onde ocorre a reação.

Nota-se também, que nos dois primeiros metros da zona catalítica, quando a conversão é mais rápida, demonstrada pela curva mais acentuada, é onde também há um maior valor do módulo da taxa de reação. A medida que a velocidade de conversão diminui, o módulo da taxa de transferência de massa também diminui, já que há uma menor necessidade da transferência e uma menor quantidade de diolefinas nas duas fases, resultado do consumo na reação.

Figura 4.11: Mapas da taxa de transferência de massa média de diolefinas na seção trasnversal do leito.

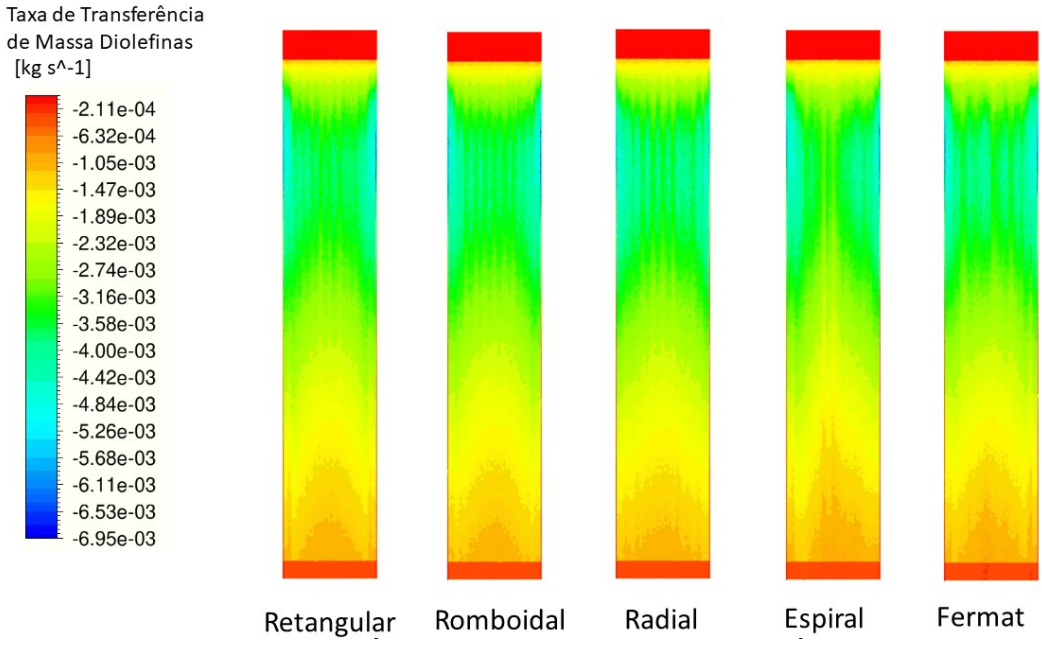
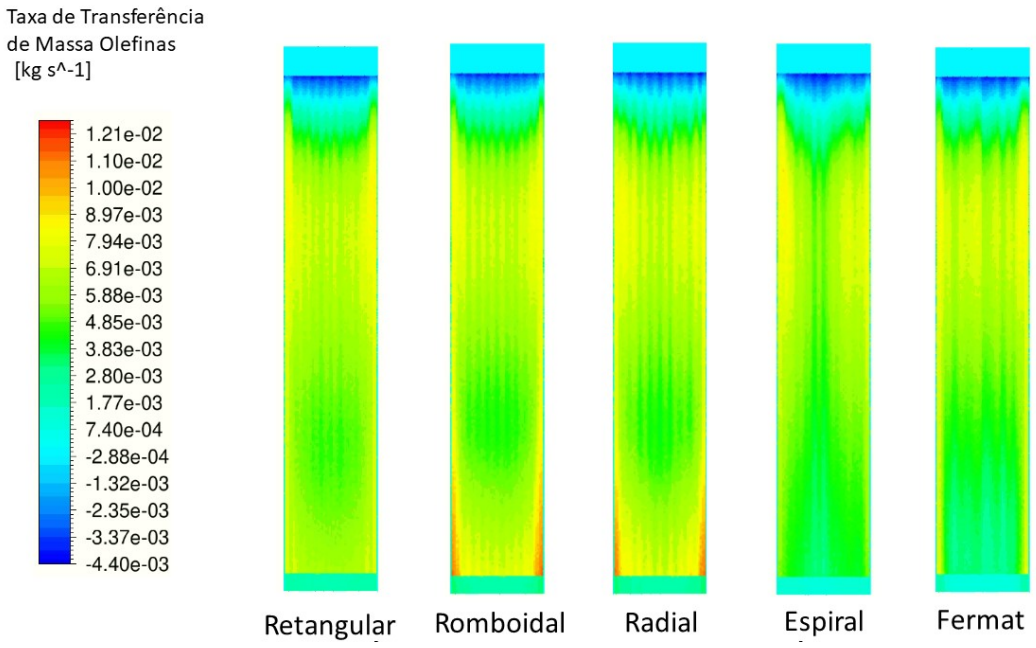


Figura 4.12: Mapas da taxa de transferência de nassa média das olefinas na seção transversal do leito.



Os mapas apresentados pelas Figs.4.11 e 4.12 ressaltam a diferença ocasionada pelos diferentes arranjos de distribuidores propostos e, também, apontam a diferença no sentido da taxa de transferência de massa para as diolefinas e para as olefinas.

Nas Figs.4.11 e 4.12 são apontados os comportamentos descritos pelo perfil apresentado na Fig.4.10. Nota-se que nos primeiros metros do reator, o comportamento da taxa de trasferência de massa se assemelha ao de consumo de diolefinas apresentados na Fig. 4.7. A Taxa de transferência cresce rapidamente na região próxima à parede, onde há uma menor fração volumétrica de líquido e a reação ocorre mais rapidamente.

Nota-se também, que a influência do perfil de porosidade ainda é notável, trazendo as oscilações para os valores de taxa de transferência de massa. A influência dos diferentes distribuidores seguem o mesmo padrão da Fig. 4.7 na qual nota-se que para o arranjo Espiral e o de Fermat, o perfil parabólico possui uma descaracterização devido as regiões de acumulo de líquido.No entanto, a partir de aproximadamente 7 m de altura, nota-se a diminuição da taxa de transferência. Nesse ponto, a velocidade da reação é menor, assim como a perturbação no equilíbrio das espécies.

A Fig. 4.12, que representa a taxa de transferência das olefinas da fase líquida para a vapor, permite observar o fato de que o arranjo de Fermat possui uma baixa transferência das olefinas

ao fim da região catalítica. Isso ocorre pois nesse arranjo, a conversão atinge os 98% antes dos demais.

Para o arranjo Espiral, nota-se que apesar de o perfil da Fig.4.8 mostrar que foi o arranjo mais lento para chegar nos 98% de conversão, a região periférica do reator aponta o desenvolvimento de uma maior taxa de transferência de massa de modo mais rápido que a região central. Esse resultado aponta, mais uma vez, que a disposição do arranjo Espiral proporcionou regiões de maior concentração da alimentação, afetando não só a sua maldistribuição, mas também o tempo necessário para obter a conversão final.

Vale ressaltar que para todos os casos as taxas de transferência de ambas as espécies e em ambos os sentidos não são zero no fim do leito catalítico. Isso é um indicativo de que dado um reator maior, a reação e os fenômenos de transporte poderiam continuar acontecendo e seria possível até mesmo atingir uma maior conversão.Nota-se,porém, que arranjos como o de Fermat, apesar de não apresentar o melhor fator de maldistribuição, aparenta requerer um menor tempo de residência adicional, em comparação com os demais arranjos.

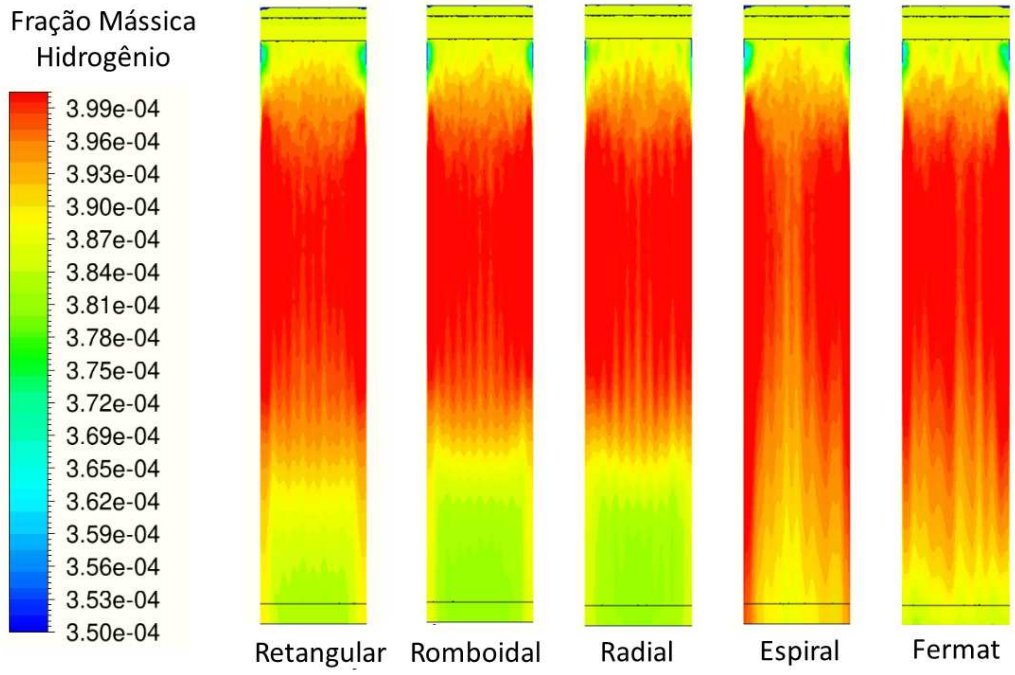
De modo a colaborar com as informações já apresentadas, pode-se observar também o comportamento do reagente em excesso, o hidrogênio. As Figs.4.13 e 4.14 apresentam respectivamente os mapas de fração mássica e a taxa de transferência de massa do hidrogênio.

A apresentação dos mapas de fração mássica de hidrogênio contribuem para evidenciar a formação da zona morta reacional formada na região periférica do leito catalítico. Nota-se um rápido consumo de hidrogênio, indicado pelas cores próximas ao azul, seguido de uma região de estabilidade na fração mássica. No entanto, de modo geral o excesso de hidrogênio resulta em baixa variação na sua fração mássica ao longo do leito.

É interessante observar como a fração mássica de hidrogênio apresenta um perfil próximo ao da taxa de transferência de massa de olefinas apresentados na Fig.4.12, no qual as regiões de menor Transferência de massa de olefinas coincidem com as regiões de menor fração mássica de Hidrogênio. Essa interação aponta o relacionamento entre as frações mássicas e o deslocamento do equilíbrio.

É possível correlacionar também ambas as Figuras 4.13 e 4.14 ao apontar as regiões de menor fração mássica do H_2 na Fig.4.13 com as regiões de maior transferência de massa na Fig.4.14. Interessantemente, para os três primeiros arranjos, após a fase de entrada do leito

Figura 4.13: Mapas da fração mássica média de Hidrogênio na fase líquida na seção transversal no leito.



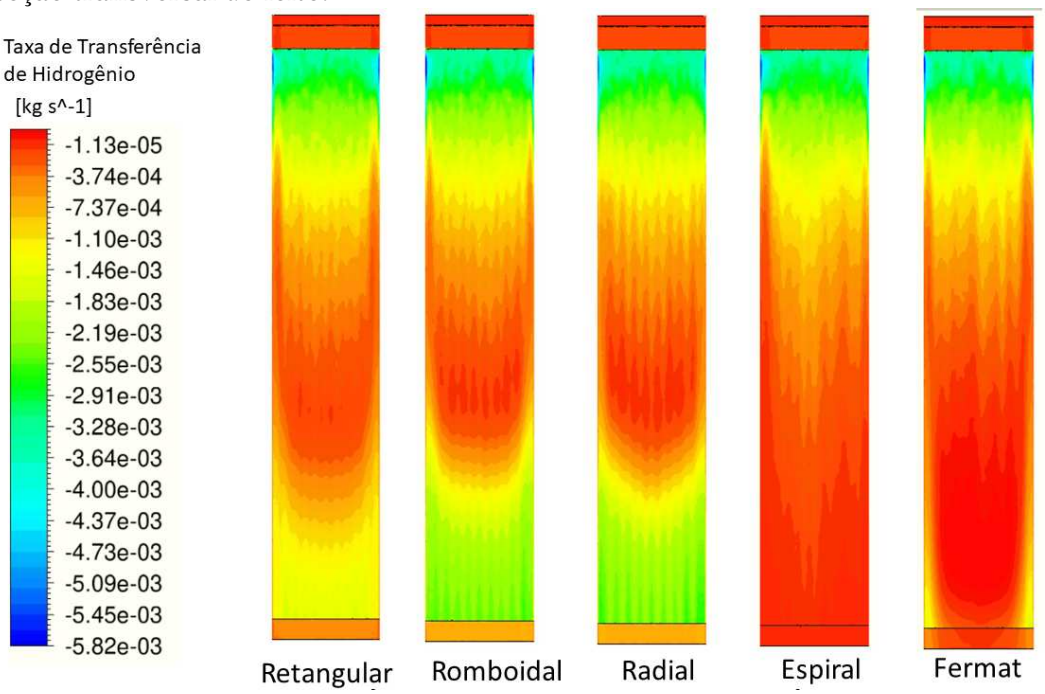
catalítico há também uma considerável taxa de transferência na região final do leito onde em teoria a taxa de ração química é menor, com a conversão próxima do valor final.

Entende-se que entre os principais motivos para esse efeito se encontram a não estabilização da temperatura, devido ao efeito da inércia térmica discutido na seção de Reação Química, A temperatura é propriedade fundamental no cálculo da constante de equilíbrio utilizada no cálculo da taxa de transferência de massa.

A Fig.4.14 mostra que a taxa de transferência de massa do hidrogênio ocorre predominantemente da fase vapor para a líquida. Considerando as correntes de entradas da condição de contorno, nota-se que de fato a fase vapor apresentar uma maior concentração de hidrogênio. Dado que a reação ocorre apenas na fase líquida, o sentido vapor-líquido para a transferência de massa de H_2 é esperado. O consumo do H_2 na fase líquida irá deslocar o equilíbrio das espécies causando um gradiente da concentração de hidrogênio e ocasionando a transferência da fase vapor para a líquida.

O mesmo perfil parabólico notado no consumo de diolefinas da Fig.4.7 para os arranjos retangulares, romboidal e radial são mais uma vez observados na Fig.4.14, bem como os perfis amorfos característicos do arranjo radial e de Fermat. A consistência dos perfis para as

Figura 4.14: Mapas da taxa de transferência de massa média do hidrogênio na fase líquida na seção transversal do leito.



diferentes espécies químicas apontam uma boa interação do modelo com o estudo proposto da transferência de massa.

Capítulo 5

Conclusões

5.1 Considerações Finais

O trabalho apresentado teve como objetivo principal apresentar as modelagens necessárias para a realização da simulação de hidrogenação seletiva de diolefinas em um reator de leito gotejante, avaliando o impacto de diferentes geometrias de distribuição de entrada do leito.

Ao que tange os dados do perfil de porosidade, nota-se que o modelo proposto se difere dos principais modelos da literatura por apresentar a variação randômica local com desvio padrão de 15% em relação a média para levar em consideração os efeitos randômicos de meio porosos não estruturado montados tando no modo *sock* quanto *dense*. A utilização desse recurso permite uma maior variabilidade da porosidade, característica esperada ao utilizar arranjos do tipo *sock* e *dense* de distribuição aleatória. Os dados se mostraram satisfatórios para representar o meio poroso do leito.

A influência do perfil de porosidade é então notada nos dados de retenção do líquido e queda de pressão, o qual mostrou que cerca de 44% do volume disponível do leito é composto pela fase líquida e que há o decaimento de cerca de 7,86 kPa por metro de leito. Esses dados mostram a capacidade do modelo de impor a resistência da fase sólida sob o escoamento do material alimentado. No entanto, o trabalho não conseguiu comparar os resultados com dados da literatura devido as diferenças das condições, materiais e propriedades utilizadas.

A maldistribuição do líquido apresenta a principal diferença ocorrida devido aos diferentes tipos de arranjo. O modelo utilizado para o cálculo desse fator mostrou que o arranjo Radial apresentou uma melhor distribuição de líquido, ao passo que o modelo Espiral apresentou uma maior variação de distribuição indicando um resultado levemente pior.

O impacto da maldistribuição é notado na conversão das diolefinas e na taxa de transferência de massa. Mesmo com todos os arranjos obtendo os 98% de conversão, nota-se que estes resultados são obtidos devido a grande massa de catalizador disponível para reação e, assim, amortecendo os efeitos da maldistribuição de líquido ocosionada pela geometria do distribuidor de topo. Interessantemente, o arranjo de Fermat, que não possui a melhor distribuição, se mostrou capaz de convergir de modo mais rápido para a conversão final das diolefinas.

De modo geral, os resultados apresentados são uma contribuição importante para uma compreensão dos efeitos de maldistribuição, queda de pressão, da reação química e do fenômeno de transferência de massa. O trabalho proporcionou uma visão dos principais modelos a serem utilizados e da presença de impactos referente a escolha da geometria de distribuição.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Os trabalhos desenvolvidos via fluidodinâmica computacional são de importante relevância ao se tratar de predições e comportamento de modelos matemáticos. No entanto, seus resultados se mostram mais relevantes e robustos quando comparados com dados experimentais, indicando a compatibilidade entre o modelo proposto e a situação real.

Nota-se que no trabalho apresentado, a falta dos dados experimentais possuem um grande impacto no quesito comparativo. Desse modo, a principal sugestão para trabalhos futuros é a proposição de um arranjo experimental de modo a comparar e validar os modelos utilizados.

Em segundo plano, sugere-se também que a sequência do estudo pode ser dada variando características geométricas do distribuidor, como a densidade de gotejamento, DPD, o diâmetro dos orifícios e também a proposição de novos arranjos otimizados.

Inclui-se também nas sugestões, as variações na vazão de alimentação a fim de se obter perfis mais próximos aos utilizado na literatura para observar o impacto da velocidade em fatores como a queda de pressão e a retenção de líquido. O estudo dos modelos de turbulência para reatores de leito fixo, bem como a aplicação de aparatos internos na geometria do reator, como termopoços, para uma melhor aproximação de modelos reais.

Eu, Pedro Elias Muniz Peres, declaro que esse trabalho é de autoria própria e que as partes que não o são foram devidamente referenciadas ao longo do trabalho.

Referências bibliográficas

ANCHEYTA, J. **MODELING AND SIMULATION OF CATALYTIC REACTORS FOR PETROLEUM REFINING**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. p. 511. ISBN 978-0470185308.

ARAÚJO, A. F. **Modelagem Matemática e Simulação Computacional do Reator de Conversão de Diolefinas e do Reator de Hidrotratamento de Nafta.** 2016. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química/PPEQ/UFPE.

ARNOLD, H.; DOBERT, F.; GAUBE, J. Selective Hydrogenation of Hydrocarbons. In: ERTL, G.; KNOZINGER, H.; SCHUTH, F.; WEITKAMP, J. (Ed.). **Handbook of Heterogeneous Catalysis.** 1. ed. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. cap. 14, p. 3266–3283. ISBN 9783527312412.

ARTHUR, M. K. **Point Picking and Distributing on the Disc and Sphere**. [S.l.: s.n.], 2015. p. 58.

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**, v. 64, n. 24, p. 7033–7044, 2007. DOI: 10.1016/j.ces.2007.07.069.

ATTOU, A.; FERSCHNEIDER, G. A two-fluid model for flow regime transition in gas–liquid trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 54, n. 21, p. 5031–5037, 1999.

ATTOU, A.; FERSCHNEIDER, G. A two-fluid hydrodynamic model for the transition between trickle and pulse flow in a cocurrent gas–liquid packed-bed reactor. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 55, n. 3, p. 491–511, 2000.

BALDWIN, C. A. et al. "Determination and characterization of the structure of a pore space from 3D volume images." **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 181, n. 1, p. 79–92, 1996.

BAZMI, M.; HASHEMABADI, S.; BAYAT, M. CFD simulation and experimental study for two-phase flow through the trickle bed reactors, sock and dense loaded by trilobe catalysts. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 38, p. 391–397, 2011. DOI: doi:10.1016/j.icheatmasstransfer.2010.11.003.

BECKSTEIN, L. A.; SANTOS, P. C. (Ed.). **Mudanças nos preços da nafta: oportunidades para o setor petroquímico.** 2020. Disponível em: <https://epbr.com.br/mudancas-nos-precos-da-nafta-oportunidades-para-o-setor-petroquimico/>. Acesso em: 10 jan. 2021.

BHASKAR, M. et al. Three-Phase Reactor Model to Simulate the Performance of Pilot-Plant and Industrial Trickle-Bed Reactors Sustaining Hydrotreating Reactions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 43, n. 21, p. 6654–6669, 2004. DOI: 10.1021/ie049642b.

BOURAS, H. et al. Use of CFD for pressure drop, liquid saturation and wetting predictions in trickle bed reactors for different catalyst particle shapes. **Chemical Engineering Science**, v. 249, p. 117315, 2022. ISSN 0009-2509. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117315.

BRITO, J. M. et al. Acute exposure to diesel and sewage biodiesel exhaust causes pulmonary and systemic inflammation in mice. **Science of The Total Environment**, v. 628-629, p. 1223–1233, 2018. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.019.

CELIK, I. B. et al. Procedure for Estimation and Reporting of Uncertainty Due to Discretization in CFD Applications. **Journal of Fluids Engineering**, v. 130, n. 7, p. 1–4, 2008. DOI: 10.1115/1.2960953.

CHENG, G.; GAN, J.; XU, D.; YU, A. Evaluation of effective thermal conductivity in random packed bed: Heat transfer through fluid voids and effect of packing structure. **Powder Technology**, v. 361, p. 326–336, 2020. DOI: 10.1016/j.powtec.2019.07.106.

DAS, S.; DEEN, N. G.; KUIPERS, J. A. M. A DNS study of flow and heat transfer through slender fixed-bed reactors randomly packed with spherical particles. **Chemical Engineering Science**, v. 160, p. 1–19, 2017. DOI: 10.1016/j.ces.2016.11.008.

DELGADO, F.; GAUTO, M. (Ed.). **Análise do Mercado de derivados no Braseil em 2020. Revista Eletrônica EPBR**. 2021. Disponível em: <https://epbr.com.br/analise-do-mercado-de-derivados-no-brasil-em-2020-por-fernanda-delgado-e-marcelo-gauto/>. Acesso em: 2 mar. 2021.

EPE (Ed.). **Panorama do Refino e da Petroquímica no Brasil.** 2018. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-/topico-412/NT%5C%20Refino%5C%20e%5C%20Petroqu%5C%C3%5C%ADmica_2018.11.01.pdf>. Acesso em: 1 nov. 2020.

GOBBO, R. et al. Modeling, simulation and optimization of a Front-end System for Acetylene Hydrogenation Reactors. **Brazilian Journal of Chemical Engineering.**, v. 21, n. 4, p. 545–556, 2004. DOI: 10.1590/S0104-66322004000400004.

GUNJAL, P. R.; RANADE, V. V. Modeling of laboratory and commercial scale hydro-processing reactors using CFD. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 62, n. 18-20, p. 5512–5526, 2007.

HANUSCH, F. et al. Liquid Distributor Design for Random Packed Columns. Chemical Engineering Research and Design. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 147, p. 689–698, 2019. DOI: doi:10.1016/j.cherd.2019.05.035.

HOEK, P.; WESSINLINGH, J.; ZUIDERWEG, F. Small scale and large scale liquid maldistribution in packed columns. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 64, p. 431–449, 1986.

HUNT, M. L.; TIEN, C. L. Non-Darcian flow, heat and mass transfer in catalytic packed-bed reactors. **Chem. Eng. Sci.**, v. 45, p. 55–63, 1990. DOI: 10.1016/0009-2509(90)87080-C.

JANECKI, D.; BURGHART, A.; BARTELMUS, G. Influence of the porosity profile and sets of Ergun constants on the main hydrodynamic parameters in the trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Journal.**, v. 237, p. 176–188, 2014. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.102.

JIANG, Y.; KHADILKAR, M. R.; AL-DAHHAN, M. H.; DUDUKOVIC, M. P. CFD of multiphase flow in packed-bed reactors: I. k-fluid modeling issues. **AIChE Journal**, v. 48, n. 4, p. 701–715, 2002.

KOKAYEFF, P.; ZINK, S.; ROXAS, P. Hydrotreating in Petroleum Processing. In: TREESE, S.; PUJADÓ, P.; JONES, D. (Ed.). **Handbook of Petroleum Processing**. 1. ed. [S.l.]: Springer, 2015. p. 361–434. ISBN 978-3-319-14528-0.

KUNDU, A.; SAROHA, A. K.; NIGAM, K. D. Liquid distribution studies in trickle-bed reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 21-22, p. 5963–5967, 2001. DOI: 10.1016/S0009-2509(01)00250-0.

KUZELJEVIC, Z. **Hydrodynamics Of Trickle Bed Reactors: Measurements And Modeling**. 2010. All Theses e Dissertations (ETDs).

LARACHI, F. Three-Phase Trickle and Flooded Fixed-Bed Reactors: Influence of Pressure on the Hydrodynamics and the GasLiquid Mass Transfer. **Doctoral Thesys**, n. 1, p. 1–417, 1991.

LENGYEL, A.; MAGYAR, S.; HANCSOK, J. Catalytic Co-Processing of delayed coker light naphtha with other refinery gasoline streams. **Chemical Engineering**, v. 53, n. 1, p. 3–7, 2008. DOI: 10.1039/C8CY00831K.

MARCANDELLI, C.; LAMINE, A. S.; J.R, B.; WILD, G. Investigation of liquid maldistribution in trickle-bed reactors using porous media concept in CFD. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 55, n. 4, p. 407–415, 2019. DOI: 10.2516/ogst:2000029ff..

MARTIN, H. Low Peclet number particle to fluid heat and mass transfer. **Chem. Eng. Sci.**, v. 33, p. 913–919, 1978. DOI: 10.1016/0009-2509(78)85181-1.

MOUKALLED, F.; MANGANI, L.; DARWISH, W. **The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics: An advanced Introduction with OpenFOAM and Matlab.** Horw: Springer, 2016. p. 817. ISBN 978-3319168739.

MUELLER, G. Radial void fraction distribution in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers. **Powder Technol.**, v. 72, p. 269–275, 1978. DOI: 10.1016/0032-5910(92)80045-X.

NGUYEN, N. L. et al. Application of Magnetic Resonance Imaging (MRI) for Investigation of fluid dynamics in trickle bed reactors and of droplet separation kinetics in packed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 6289–6297, 2005. DOI: 10.1016/j.ces.2005.04.083.

OKUBO, M.; KUWAHARA, T. **New Technologies for Emission Control in Marine Diesel Engines**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2020. p. 284. ISBN 978-3319168739.

PALMISANO, E.; RAMACHANDRAN, P.; BALAKRISHNAN, K.; AL-DAHHAN, M. Computation of effectiveness factors for partially wetted catalyst pellets using the method of fundamental solution. **Computers & Chemical Engineering**, v. 27, n. 10, p. 1431–1444, 2005. DOI: 10.1016/S0098-1354(03)00033-4.

PENELOUX, A.; RAUZY, E.; FRÉZE, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. **Fluid Phase Equilibria**, Elsevier, v. 8, p. 7–23, 1982.

PENTEADO, M.; NORILER, D.; NUNHEZ, J. R.; PERES, P. **Avaliação Fluidodinâmica de Reatores de Hidrogenação Seletiva de Diolefinas**. [S.l.], 2021.

PICHÉ, S.; GRANDJEAN, P. A.; ILIUTA, I.; LARACHI, F. Interfacial Mass Transfer in Randomly Packed Towers: A Confident Correlation for Environmental Applications. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, p. 4817–4822, 2001.

QIAN, P. et al. Performance comparison of methane steam reforming in a randomly packed bed and a grille-sphere composite packed bed. **Energy Conversion and Management**, v. 193, p. 39–51, 2019. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.04.052.

RAMAJO, D. E. et al. Flow Study and Wetting Efficiency of a Perforated-Plate Tray Distributor in a Trickle Bed Reactor. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, A317, p. 1–26, 2010. DOI: 10.2202/1542-6580.2309.

RANADE, V. V.; CHAUDHARI, R.; GUNJAL, P. R. **Trickle Bed Reactors: Reactor engineering & applications**. Amsterdam: Elsevier, 2011. p. 285. ISBN 978-0444527387.

ROACHE, P. J. Perspective: A Method for Uniform Reporting of Grid Refinement Studies. **Journal of Fluids Engineering**, v. 116, n. 3, p. 405–413, 1994. DOI: 10.1115/1.2910291.

SAROHA, A. K.; NIGAM, K. D. P. Trickle Bed Reactors. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 12, n. 3-4, p. 207–347, 1996. DOI: 10.1515/REVCE.1996.12.3-4.207.

SIDIQQI, M. A.; LUCAS, K. Correlations for Prediction of Diffusion in Liquids. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 64, n. 5, p. 839–845, 2008. DOI: 10.1002/CJCE.5450640519.

SIE, S. T.; KRISHNA, R. Process Develocpment and Scale Up:III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes. **Reviews in Chemical Engineering.**, v. 14, n. 3, p. 203–252, 1998. DOI: 10.1515/REVCE.1998.14.3.203.

SILVA, A. O. et al. Fluid dynamics and reaction assessment of diesel oil hydrotreating reactors via CFD. **Fuel Processing Technology**, v. 166, p. 17–29, 2017. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.05.002.

SUN, C. G. et al. Modelling and simulation of flow maldistribution in random packed columns with gas–liquid countercurrent flow. **Trans. IChemE**, 78A, p. 378–388, 2000. DOI: 10.1205/026387600527275.

TAVARES, M. E. E. **Análise do Refino no Brasil: Estado e Perspectivas – Uma Análise "Cross-Section"**. 2005. Programa de Planejamento Energético/COPPE/UFRJ.

TOLLEFSON, J. (Ed.). **International agency declares diesel exhaust carcinogenic**. 2012. Disponível em: <http://blogs-nature.ez1.periodicos.capes.gov.br/news/2012/06/international-agency-declares-diesel-exhaust-carcinogenic.html>. Acesso em: 6 nov. 2020.

TUKAN, V.; HANIKA, J. Influence of catalyst particles orientation on the pressure drop and the liquid dispersion in the trickle bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 47, n. 9-11, p. 2227–2232, 1992. DOI: 10.1016/0009-2509(92)87039-S.

VORTMEYER, D.; SCHUSTER, J. Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method. **Chem Eng Sci**, v. 38, p. 1691, 1983.

WANG, J.; YANG, J.; SUNDEN, B.; WANG, Q. A network model and numerical simulations of flow distributions in packed bed reactors with different packing structures. **Applied Thermal Engineering**, v. 172, n. 115141, 2020. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2020.115141.

YUI, S.; CHAN, E. Hydrogenation of Coker Naphtha With NiMo Catalyst. In: SMITH, K. J.; SANFORD, E. C. (Ed.). **Progress in Catalysis**. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 1992. p. 59–66. ISBN 9780080887517.

ZHAO, X. et al. Coupling non-isothermal trickle-bed reactor with catalyst pellet models to understand the reaction and diffusion in gas oil Hydrodesulfurization. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 1095–1106, 2020. DOI: 10.1016/j.cjche.2020.02.013Âă.

ZOU, R. P.; YU, A. B. Mechanisms of Catalyst Poisoning by Sulfur Speciest. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 68, p. 497–504, 1991. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)62676-2.

ZUNEDA, J. L. (Ed.). **Nafta Petroquímica: o segundo derivado de petróleo mais importado no Brasil**. 2018. Disponível em: <https://www.maxiquim.com.br/conteudo/nafta-petroquimica-o-segundo-derivado-de-petroleo-mais-importado-no-brasil/>. Acesso em: 10 jan. 2021.

Apêndice A

Primeiro Apêndice

O apêndice dessa dissertação consiste na apresentação dos códigos utilizados via *user difined function* (UDF) para a inclusão de dados, balanços e equacionamentos pertinentes à simulação e ao desenvolvimento do projeto.

Sua Estruturação foi realizada da seguinte maneira:

- Definição das bibliotecas e variáveis globais;
- Cálculo do coeficiente de compressibilidade;
- Funções para cálculo de propriedades geométricas da partícula trilobe;
- Cálculo do porosidade e aplicação da mesma em todos os volumes de controle;
- Aplicação das resistências viscosas e inerciais para as interações entre fases;
- Aplicação do arraste;
- Cálculo das massas molares, fração mássica das espécies e coeficiente de transferência de massa, com uso de funções anteriores;
- Apresentação da cinética e variáveis necessárias para a mesma;
- Cálculo dos termos fontes;

```
#include "udf.h"
#include "mem.h"
#include "sg.h"
#include "sg_mphase.h"
#include "flow.h"
#include "metric.h"
#include<stdio.h>
#include<math.h>
#include<stdlib.h>
#include <complex.h>

/* Número das Espécies (surrogates que compõe as as diolefinas, olefinas e outros hidrocarbonetos) */
#define H2 0         /*Hidrogênio*/
#define C4H10 1      /*i-Butano*/
#define C5H8 2       /*Penta-1,3-dieno*/
#define C5H10 3      /*1-Penteno*/
#define C5H12 4      /*n-Pentano*/
#define C6H10 5      /*Hexa-1,2-dieno*/
#define C6H12 6      /*1-Hexeno*/
#define C6H14 7      /*n-Hexano*/
#define C7H8 8       /*Tolueno*/
#define C8H18 9      /*n-Octano*/
#define C10H22 10    /*n-Decano*/
#define C12H26 11    /*n-Dodecano*/
#define NUM_SPECS 12

/*Properties UDMI index*/
#define POR 13    /*Porosidade*/
#define DN 14     /*Diâmetro Nominal da Particula [m]*/
#define DEQ 15    /*Diâmetro Equivalente da Partícula [m]*/
#define MW_L 16   /*Peso Molecular Líquido*/
```

```
#define RX_1 17   /*Reação 1*/
#define RX_2 18  /* Reação 2*/
#define BI 19     /*Biot */
#define TH 20     /*Thiele */
#define ETA 21    /*Efetividade*/
#define MW_G 22    /*Massa Molar Gás*/
#define fator_compress_L 23  /*compressibilidade*/
#define fator_compress_G 12
#define fug 24     /*fugacidade*/
#define diff 25    /*difusividade*/
#define diffH2 26         /*Hidrogênio*/
#define diffC4H10 27       /*i-Butano*/
#define diffC5H8 28       /*Penta-1,3-dieno*/
#define diffC5H10 29       /*1-Penteno*/
#define diffC5H12 30       /*n-Pentano*/
#define diffC6H10 31       /*Hexa-1,2-dieno*/
#define diffC6H12 32       /*1-Hexeno*/
#define diffC6H14 33       /*n-Hexano*/
#define diffC7H8 34       /*Tolueno*/
#define diffC8H18 35       /*n-Octano*/
#define diffC10H22 36     /*n-Decano*/
#define diffC12H26 37     /*n-Dodecano*/
#define fH2 38         /*Hidrogênio*/
#define fC4H10 39       /*i-Butano*/
#define fC5H8 40       /*Penta-1,3-dieno*/
#define fC5H10 41      /*1-Penteno*/
#define fC5H12 42       /*n-Pentano*/
#define fC6H10 43       /*Hexa-1,2-dieno*/
#define fC6H12 44       /*1-Hexene*/
#define fC6H14 45       /*n-Hexano*/
#define fC7H8 46       /*Tolueno*/
#define fC8H18 47       /*n-Octano*/
#define fC10H22 48     /*n-Decano*/
#define fC12H26 49     /*n-Dodecano*/
```

```
#define rho_p 1560.0                  /*Densidade da Partícula [kg/m3]  1560.0*/
#define L_Dp 2.25                     /*L/D razão [-]*/
#define Vg 5.0e-4                     /*Volume Poroso Partícula [m3/kg]*/
#define Sg 2.04e5                     /*Area total superficial da Partícula [m2/kg]*/
#define ep 0.78                       /*Porosidade da particula (rho_p*Vg) */
#define Phip 0.55263                  /*Fator de Forma (pi*Dpv^2/Sp)*/
#define Taup 4          /*Tortuosidade 1.3512 (1-0.5*log10(ep))/ep [-]*/
#define E1 263
#define E2 4.99
/* ARRHENIUS CONSTANTES */
#define PRE_EXP 0.146058
#define EA_R 3.836333e+3
#define NA 6.02214076e26
/* ----------------------------------*/
/* ---------- Funções -------------*/
/* ----------------------------------*/
/*Arrhenius */
/*Compressibilidade*/
float compress (int nc,float zi[],float w[],float Pc[],float Tc[], float T, float P, char state, float
phiL[12], float phiG[12])
{ float delta1, delta2, omegaA, omegaB, M0, M1, M2, am, bm, somaA, A, B,R, lnphi,Z;
  float Bz, Cz, Dz, Qeq,Req, D, large, small, termo2, termo3, soma;
  float  _Complex Seq;float _Complex Teq;
int ic,kc;
 float static m[12]; float static alpha[12]; float static ac[12];
float static ai[12];float static bi[12];
 float static aik[12][12]; float static kik[12][12]; float static x[3];
float static phi[12];
          R = 82.06;
          delta1 = 1;
          delta2 = 0;
          omegaA = 0.42748; omegaB = 0.08664;
          M0 = 0.48; M1 = 1.574; M2 = -0.176;
          for (ic= 0; ic<nc;ic++)
```

```
	{
		m[ic] = M0+M1*w[ic]+M2*pow(w[ic],2);
		alpha[ic] = pow((1+m[ic]*(1-sqrt(T/Tc[ic]))),2);
		ac[ic] = omegaA*R*R*pow(Tc[ic],2)/Pc[ic];
		bi[ic] = omegaB*R*Tc[ic]/Pc[ic];
		ai[ic] = ac[ic]*alpha[ic];
	}
	am = 0;
	bm = 0;
	kik[1][8]  =  0.0819068;
	kik[5][10] = -0.00228627;
	kik[8][10] =  0.00749162;
	for (ic= 0; ic<nc;ic++)
	{
		somaA = 0;
		for (kc = 0; kc<nc;kc++)
		{
			if(kc >= ic)
			{
				aik[ic][kc] = sqrt(ai[ic]*ai[kc])*(1-kik[ic][kc]);
			}
			if(kc != ic)
			{
				aik[kc][ic] = aik[ic][kc];
			}
			somaA = somaA + zi[kc] * aik[ic][kc];
		}
		am = am + zi[ic]*somaA;
		bm = bm + zi[ic]*bi[ic];
	}
A = am*P/pow((R*T),2);
B = bm*P/(R*T);
```

```
Bz = -1;
Cz = A-B-(B*B);
Dz = -A*B;

Qeq = (3*Cz - Bz*Bz)/9;
Req = (9*Bz*Cz-(27*Dz) - (2*pow(Bz,3)))/54;
D = pow(Qeq,3) + pow(Req,2);
Seq = cbrt(Req + sqrt(D));
Teq = cbrt(Req - sqrt(D));

if (D > 0)
{
 small = large = Seq + Teq + 0.33333;
        if (small <0)
        { small = large = 0;}
}
else
{
 Teq = acos(Req/sqrt(pow(Qeq,3)));
 Seq = sqrt(Qeq);
 x[0] = -2.*Seq*cos(Teq/3.)+0.33333;
 x[1] = -2.*Seq*cos((Teq+2.*3.1415)/3.)+0.33333;
 x[2] = -2.*Seq*cos((Teq+4.*3.1415)/3.)+0.33333;
 large = (x[0] > x[1]) ? x[0] : x[1];
 large = (large > x[2]) ? large : x[2];
 small = (x[0] < x[1]) ? x[0] : x[1];
 small = (x[2] > small) ? small : x[2];


}

if (state =='L')
{
        Z = small;
```

```
   }
   else
   {
         Z = large;
   }
   termo2 = log(Z-B);
   termo3 = (A/(B*(delta2-delta1)))*(log((Z+delta2*B)/(Z+delta1*B)));
   for (ic= 0; ic<nc;ic++)
         {
                  soma = 0;
                  for (kc= 0; kc<nc;kc++)
                  {
                           soma = soma + zi[kc]*aik[ic][kc];
                  }
                  lnphi = (bi[ic]/bm) * (Z-1) - termo2 - termo3 * ((2*soma/am)-(bi[ic]/bm));
                  phi[ic] = exp(lnphi);

                    if (state =='L')
                           {
                                    phiL[ic] = phi[ic];
                           }
                    else
                           {
                                    phiG[ic] = phi[ic];
                           }
         }


  return Z;
}
/*Volume Particula Trilobe [m3] - Vp*/

real Vp_3lobe(real Dp)
{
```

```
	real A1, L;
	real nl = 3;
	real PI = 3.1415;
	real theta = 60.0*PI / 180.0;

	L = L_Dp * Dp;
	A1 = (pow(Dp, 2) / 8.0)*(pow(2 * sin(theta) - 1, 2.0) / tan(theta));
	/*A2 = (PI/3.0)*Dp*L/4.0;*/
	return nl * (PI*pow(Dp / 4.0, 2.0)*L) - A1 * L;
}

/* Area Trilobe [m2] - Sp*/
real Sp_3lobe(real Dp)
{
	real A1, A2, L;
	real nl = 3;
	real PI = 3.1415;
	real theta = 60.0*PI / 180.0;

	L = L_Dp * Dp;
	A1 = (pow(Dp, 2) / 8.0)*(pow(2 * sin(theta) - 1, 2.0) / tan(theta));
	A2 = (PI / 3.0)*Dp*L / 4.0;
	return nl * (2.0*PI*pow(Dp / 4.0, 2.0) + 2.0*PI*(Dp / 4.0)*L) + 2.0*A1 - nl * A2;
}

/*Equivalente Diametro - dp*/
real Dp_eq(real Volume, real Area, real shapeFactor)
{
	return 6.0*(Volume / Area) / shapeFactor;
}
real arrhenius_rate(real temperature)
{
	return PRE_EXP * exp(-EA_R * (1.0 / temperature));
}
```

```
/* ----------------------------------*/
/* ---------- Porosidade ----------*/
/* ----------------------------------*/
DEFINE_ON_DEMAND(bazmi_porosity)
{
        real dp, dpeq, termo2, xpordp, A1, A2, A3, B1, B2, B3, Porosity, desvio, number;
        real M1, M2, M3, eb, dist;
        real a[ND_ND];
        real z;
        Domain *d;
        Thread *t1, *t2, *t3, *t4, *tw1, *tw2, *tw3;

        face_t f;
        cell_t c;

        /*Fluid*/
        d = Get_Domain(1);
        /*Interior*/
        t1 = Lookup_Thread(d, 922); /*zona de amortecimento*/
        t2 = Lookup_Thread(d, 923); /*Leito catalítico*/
        t3 = Lookup_Thread(d, 924); /*suporte*/
        t4 = Lookup_Thread(d, 175); /*zona livre*/

        /*Wall*/
        tw1 = Lookup_Thread(d, 938); /*zona de amortecimento*/
         tw2 = Lookup_Thread(d, 935); /*Leito catalítico*/
        tw3 = Lookup_Thread(d, 8);  /*suporte*/



        Message("Executed on Demand! \n");

        begin_c_loop(c, t1)
        {
```

```
                dist = C_WALL_DIST(c, t1);
                        /*MacroRing*/

                        dp = 0.008;
                        dpeq = dp;
                        eb = 0.35;

                A1 = -1.8;          A2 = 1.18;          A3 = 0.026;
                B1 = 0.048;         B2 = 0.357;         B3 = 0.002;
                xpordp = dist / dp;

                M1 = (A1 * xpordp * xpordp) / (pow(xpordp, 3) + B1);
                M2 = (A2 * xpordp * xpordp) / (pow(xpordp, 5) + B2);
                M3 = (A3 * xpordp * xpordp) / (pow(xpordp, 7) + B3);
                termo2 = ((pow(exp(-0.1252*xpordp), 2)) + M1 + M2 + M3);

                Porosity = (eb + 0.045) + (1 - (eb + 0.045))*(termo2);
                number = gauss_random();
                desvio = (number >= 0)?((0.15*Porosity*number>2*0.15*Porosity) ?
2*0.15*Porosity:0.15*Porosity*number):((0.15*Porosity*number>-2*0.15*Porosity)?
0.15*Porosity*number:2*0.15*Porosity);
                number = desvio + Porosity;
                number = MAX(0, MIN(1, number));
                C_UDMI(c, t1, POR) = number;
                C_UDMI(c, t1, DN) = dp;
                C_UDMI(c, t1, DEQ) = dpeq;
        }
        end_c_loop(c, t1)
                begin_c_loop(c, t2) /*Trilobe 1.3 - Dense*/
        {
                dist = C_WALL_DIST(c, t2);

                        dp = 0.0013;
                        dpeq = Dp_eq(Vp_3lobe(dp), Sp_3lobe(dp), Phip);
                        eb = 0.494;
```

```
            A1 = -2.237;      A2 = 1.855;
            B1 = 0.4382;      B2 = 0.917;

            xpordp = dist / dpeq;
            M1 = (A1 * xpordp * xpordp) / (pow(xpordp, 3) + B1);
            M2 = (A2 * xpordp * xpordp) / (pow(xpordp, 5) + B2);
            termo2 = ((pow(exp(-0.261*xpordp), 2)) + M1 + M2);
            Porosity = (eb + 0.01) + (1 - (eb + 0.01))*(termo2);
            number = gauss_random();
            desvio = (number >= 0)?((0.15*Porosity*number>2*0.15*Porosity) ?
2*0.15*Porosity:0.15*Porosity*number):((0.15*Porosity*number>-2*0.15*Porosity)?
0.15*Porosity*number:2*0.15*Porosity);
            number = desvio + Porosity;
            number = MAX(0, MIN(1, number));
            C_UDMI(c, t2, POR) = number;
            C_UDMI(c, t2, DN) = dp;
            C_UDMI(c, t2, DEQ) = dpeq;
        }
        end_c_loop(c, t2)

        begin_c_loop(c, t3) /*Esfera - Dense*/
        {
            dist = C_WALL_DIST(c, t3);

                dp = 0.003;
                dpeq = dp;

            eb = 0.52;
            A1 = -1.8;        A2 = 1.18;        A3 = 0.026;
            B1 = 0.048;       B2 = 0.357;       B3 = 0.002;
            xpordp = dist / dp;

            M1 = (A1 * xpordp * xpordp) / (pow(xpordp, 3) + B1);
            M2 = (A2 * xpordp * xpordp) / (pow(xpordp, 5) + B2);
```

```
            M3 = (A3 * xpordp * xpordp) / (pow(xpordp, 7) + B3);

            termo2 = ((pow(exp(-0.1252*xpordp), 2)) + M1 + M2 + M3);

            Porosity = (eb + 0.045) + (1 - (eb + 0.045))*(termo2);

            number = gauss_random();

            desvio = (number >= 0)?((0.15*Porosity*number>2*0.15*Porosity) ?
2*0.15*Porosity:0.15*Porosity*number):((0.15*Porosity*number>-2*0.15*Porosity)?
0.15*Porosity*number:2*0.15*Porosity);

            number = desvio + Porosity;

            number = MAX(0, MIN(1, number));

            C_UDMI(c, t3, POR) = number;

            C_UDMI(c, t3, DN) = dp;

            C_UDMI(c, t3, DEQ) = dpeq;

        }

        end_c_loop(c, t3)


        begin_c_loop(c, t4) /*entrada*/

        {


            C_UDMI(c, t4, POR) = 1;

            C_UDMI(c, t4, DEQ) = MIN(1,SMALL);

            C_UDMI(c, t4, DN)  = MIN(1,SMALL);


        }

        end_c_loop(c, t4)

            /*Loop to initialize the porosity on the wall equal to 1*/

        begin_f_loop(f, tw1)

        {

            if (BOUNDARY_FACE_THREAD_P(tw1))

            {

                F_UDMI(f, tw1, POR) = 1.0;

            }


        }

        end_f_loop(f, tw1)

            begin_f_loop(f, tw2)
```

```
	{
		if (BOUNDARY_FACE_THREAD_P(tw2))
		{
			F_UDMI(f, tw2, POR) = 1.0;
		}

	}
	end_f_loop(f, tw2)
		begin_f_loop(f, tw3)
	{
		if (BOUNDARY_FACE_THREAD_P(tw3))
		{
			F_UDMI(f, tw3, POR) = 1.0;
		}

	}
	end_f_loop(f, tw3)
}


DEFINE_PROFILE(porosity_function, t, nv)
{
	cell_t c;
	begin_c_loop(c, t)
	{
		C_PROFILE(c, t, nv) = C_UDMI(c, t, POR);
	}
	end_c_loop(c, t)
}


/* -------------------- LIQUIDo-solido: VISCOSO ------------------------*/
DEFINE_PROFILE(LS _viscoso, t, nv)
{
```

```
	real dp, alfaL;
	cell_t c;

	Thread *tm = THREAD_SUPER_THREAD(t);
	dp = 0.001;
	begin_c_loop(c, t)
	{
		dp = C_UDMI(c, tm, DEQ);
		alfaL = MIN(1.0, MAX(C_VOF(c, t), SMALL));
		/*C_PROFILE(c, t, nv) = 1/( pow(alfaL,2)* pow(dp,2)/MAX((E1
*C_UDMI(c,tm,POR)),SMALL));*/
		C_PROFILE(c, t, nv) = 1 / MAX((pow(alfaL, 2)* pow(dp, 2) / (E1 *C_UDMI(c, tm,
POR))),SMALL);
	}
	end_c_loop(c, t)
}

/* ------------------ LIQUIDo-solido: INERCIAL -------------------------*/
DEFINE_PROFILE(LS_ inercial, t, nv)
{
	real dp, alfaL;
	cell_t c;
	Thread *tm = THREAD_SUPER_THREAD(t);
	dp = 0.001;

	begin_c_loop(c, t)
	{
		dp = C_UDMI(c, tm, DEQ);
		alfaL = MIN(1.0, MAX(C_VOF(c, t), SMALL));
		C_PROFILE(c, t, nv) = 2*E2/MAX((alfaL *dp),SMALL);
		/*C_PROFILE(c, t, nv) = 2 * E2 / (alfaL *dp);*/

	}
	end_c_loop(c, t)
}
```

```
/* ---------------------- GAS-solido: VISCOSO -------------------------*/
DEFINE_PROFILE(GS _viscoso, t, nv)
{
	real dp, alfaG, aux;
	cell_t c;
	Thread *tm = THREAD_SUPER_THREAD(t);
	dp = 0.001;

	begin_c_loop(c, t)
	{
		dp = C_UDMI(c, tm, DEQ);
		alfaG = MIN(1.0, MAX(C_VOF(c, t), SMALL));
		aux = C_UDMI(c, tm, POR) / MAX((1 - alfaG),SMALL);
		C_PROFILE(c, t, nv) = 1 / MAX((pow(alfaG, 2)* pow(dp, 2) * pow(aux, 4 / 3) /
(E1*C_UDMI(c, tm, POR))),SMALL);
	}
	end_c_loop(c, t)
}
/* ---------------------- GAS-solido: INERCIAL  ------------------------*/
DEFINE_PROFILE(GS_inercial, t, nv)
{
	real dp, alfaG, aux;
	cell_t c;
	Thread *tm = THREAD_SUPER_THREAD(t);
	dp = 0.001;

	begin_c_loop(c, t)
	{
		dp = C_UDMI(c, tm, DEQ);
		alfaG = MIN(1.0, MAX(C_VOF(c, t), SMALL));
		aux = C_UDMI(c, tm, POR) / MAX((1 - alfaG),SMALL);
		C_PROFILE(c, t, nv) = 2 * E2*(1 - alfaG)*pow(aux, 1 / 3) / MAX((C_UDMI(c, tm,
POR)*dp*alfaG),SMALL);
	}
	end_c_loop(c, t)
```

```
}
/* ------------------------------------------------------------------------- */
/* ----------------------------- LIQUIDO-GAS : DRAG ---------------------------- */
/* ------------------------------------------------------------------------- */
DEFINE_EXCHANGE_PROPERTY(custom_drag, c, tm, s_col, f_col)
{
        Thread *tg, *tl;
        real v_gx, v_gy, v_gz, v_lx, v_ly, v_lz, slip_x, slip_y, slip_z, abs_v, mu_g,
                rho_g, e_l, e_s, e_g, k_l_g, num1, num2, den1, den2, dp, CD, Re, f, tau;

        real rho_mix, mu_mix;

        tl = THREAD_SUB_THREAD(tm, s_col);/* primaria  */
        tg = THREAD_SUB_THREAD(tm, f_col);/* secundria*/

        k_l_g = 0.0;

        if (THREAD_ID(tm) != 175)
        {
                e_l = MAX(C_VOF(c, tl), SMALL);   e_g = 1 - e_l;

                v_gx = C_U(c, tg);
                v_gy = C_V(c, tg);
                v_gz = C_W(c, tg);

                v_lx = C_U(c, tl);
                v_ly = C_V(c, tl);
                v_lz = C_W(c, tl);

                slip_x = v_lx - v_gx;
                slip_y = v_ly - v_gy;
                slip_z = v_lz - v_gz;

                rho_g = C_R(c, tg);
```

```
        mu_g = C_MU_L(c, tg);

        /*compute slip*/
        abs_v = sqrt(slip_x*slip_x + slip_y * slip_y + slip_z * slip_z);

        dp = C_UDMI(c, tm, DEQ);
        e_s = C_UDMI(c, tm, POR);
        num1 = E1 * mu_g * pow((1 - e_g), 4 / 3) * pow(e_s, 2 / 3);
        den1 = pow(e_g, 2) * pow(dp, 2);

        num2 = E2 * rho_g * e_s * abs_v * pow((1 - e_g), 2 / 3) * pow(e_s, 1 / 3);
        den2 = e_g * dp;

        k_l_g = e_g * (num1 / MAX(den1, SMALL) + num2 / MAX(den2, SMALL));

}
if (THREAD_ID(tm) == 175)
{
        rho_mix = C_R(c, tm); mu_mix = C_MU_L(c, tm);
        v_gx = C_U(c, tg);   v_gy = C_V(c, tg);   v_gz = C_W(c, tg);
        v_lx = C_U(c, tl);   v_ly = C_V(c, tl);   v_lz = C_W(c, tl);
        slip_x = v_gx - v_lx; slip_y = v_gy - v_ly; slip_z = v_gz - v_lz;
        abs_v = sqrt(pow(slip_x, 2) + pow(slip_y, 2) + pow(slip_z, 2));

        dp = 0.002; /* diametro de bolha*/
        Re = rho_mix * (abs_v)* dp / mu_mix; /* Reynolds */
        if (Re <= 1000)
        {
                CD = 24 * (1 + 0.15*pow(Re, 0.687) / Re);
        }
        else
        {
                CD = 0.44;
```

```
                }
                f = CD * Re / 24;
                tau = rho_mix * pow(dp, 2) / (18 * mu_mix);
                e_l = MIN(1.0, MAX(C_VOF(c, tl), SMALL));
                k_l_g = e_l * rho_mix * f / tau;
        }
            C_UDMI(c,tm,90) = k_l_g;

        return k_l_g;
}

DEFINE_ADJUST(Z_and_K, d)
{

        int diff_memory,fug_memory;

        real R_gas = 8314.462;
        real R_atm = 82.06;
        float x[12],y[12];
        float  PL, TL,TG,PG,vl_c,vg_c,c_t_L,c_t_G;
        float phiL[12];
        float phiG[12];
        real p_operating;
        float Zl,Zg;
        int  i = 0;
        int  j = 0;
        int z = 0;
        real MM_i,MM_j, D_ik,Termo_1, Termo_2;
        real v_lx, v_ly, v_lz, abs_vl, d_leito,Re,SC,SH,We,Xg,Mo,Sb,as,dh;
        real v_gx, v_gy, v_gz, abs_vg;
        real U[7];
        real MW_l = 0.0;
        real MW_g = 0.0;
```

```
real Vm [] = {6.12, 86.7, 97.98, 102.6, 107.22, 118.5, 123.12, 127.74, 111.48, 168.78,
209.82, 250.86};

real va,vb,dab;

real wH[7][13]={1.7352,-1.0859,4.4131,5.9993,5.5325,-0.8589,2.7195,1.8965,-
0.4475,-1.7098,1.9775,-1.8640,6.8217,3.7209,4.3527,-0.9842,2.2940,-1.2809,1.5063,-
2.1694,5.1352,2.4182,-3.1443,-7.2618,6.3021,7.4821,-3.1528,-5.9518,1.4652,-5.1562,-
0.7164,-0.6652,-1.2966,4.2572,-1.2258,0.5253,-4.1405,-
2.4334,2.5210,10.8069,0.3045,2.5158,4.663,-3.2695,4.2675,-4.6230,-3.7013,3.0663,-
0.7606,0.1795,2.5706,0.0143,-5.7494,-0.8630,6.0466,3.2448,2.0916,-7.2309,0.4930,-
1.9482,0.1645,4.6749,2.0291,1.1673,0.6759,9.2444,1.2997,10.0231,8.7118,-5.8084,-
5.6044,2.3693,11.4437,9.7706,-6.4817,3.1763,4.8084,8.9547,-5.0819,5.1608,-6.9573,-
3.3028,3.9598,5.6439,2.6890,-5.2396,-1.6727,-2.3656,4.6354,-1.7145,1.2650};

real wS[14] ={5.2505,-3.9571,7.6703,4.3998,9.9828,-8.1581,6.3469,-4.3963,-
7.0899,3.4881,-6.1047,-4.3143,5.5141,-4.4515};

real sumI, sumH;


float w[] = {-0.21599, 0.186, 0.2552, 0.237, 0.251, 0.2762, 0.281, 0.297, 0.264, 0.397,
0.491, 0.571};

float Pc[] = {12.959, 35.926, 36.913, 35.136, 33.261, 33.064, 31.682, 29.856, 40.545,
24.576, 20.825, 17.963};

float Tc[] = {33.19, 407.8, 499, 464.8, 469.7, 526, 504, 507.6,       591.75, 568.7, 617.7,
658};

real mu_l, v_l, v_i_l, Diff_i_L;

real v_i_c[] = { 64.147, 262.7, 275, 298.4, 311, 331, 355.1, 368, 316, 492, 624, 754 };


float Zrai[] ={0.321, 0.27493, 0.25599, 0.27034, 0.26833, 0.25709, 0.26744, 0.26411,
0.26436, 0.25697, 0.2518, 0.24668} ;

real d_eq;

real eps;

real S;


Thread *tm, **pt; /*t = mistura*/


U[6] = 1;


Material *sp = NULL;

Domain *subdomain_pri;

Domain *subdomain_sec;

cell_t c;
```

```
        subdomain_pri = Get_Domain(2);
        subdomain_sec = Get_Domain(3);



        Material *nafta_liq = mixture_material(subdomain_pri);
        Material *nafta_vap = mixture_material(subdomain_sec);




        p_operating = RP_Get_Real("operating-pressure");

        /*host_to_node_real_1(p_operating);*/
        mp_thread_loop_c(tm,d,pt)
{

                begin_c_loop(c,tm)
                {
                        v_lx = C_U(c, pt[0]);   v_ly = C_V(c, pt[0]);   v_lz = C_W(c, pt[0]);

                        abs_vl = sqrt(pow(v_lx, 2) + pow(v_ly, 2) + pow(v_lz, 2));

                        v_gx = C_U(c, pt[1]);   v_gy = C_V(c, pt[1]);   v_gz = C_W(c, pt[1]);

                        abs_vg = sqrt(pow(v_gx, 2) + pow(v_gy, 2) + pow(v_gz, 2));

                        d_eq = C_UDMI(c, tm, DEQ);
                        eps = C_UDMI(c, tm, POR);

                        as = 6*(1-eps)/(Phip*d_eq) + 4/1.6;
                        dh = d_eq*pow(16*eps*eps*eps/9/3.141593/(1-eps)/(1-eps),1/3);

                        Sb = as*dh/(1-eps);
```

```
U[5] = (log(Sb/(2.552)))/1.9011;

Mo = 9.8*pow(C_MU_L(c, pt[0]),4)/(C_R(c, pt[0])*1.06*1e-2);
U[3] = (log(Mo/(2.545*1e-15)))/10.114;

Xg = abs_vg*sqrt(C_R(c,pt[1]))/(abs_vl*sqrt(C_R(c,pt[0])));
U[2] = (log(MAX(Xg/(2.636*1e-3),SMALL)))/4.917;

We = pow(abs_vl,2)*0.0017*C_R(c,pt[0])/(1.06*1e-2);
U[1] = (log(MAX(We/(1.851*1e-6),SMALL)))/6.298;

d_leito = C_UDMI(c, tm, DN);
Re = C_R(c, pt[0]) * (abs_vl)* d_leito / C_MU_L(c, pt[0]); /* mix
Reynolds number*/
U[0] = (log(MAX(Re/(1.994*1e-2),SMALL)))/4.898;


TL = C_T(c, pt[0]);
PL = abs(p_operating + C_P(c, pt[0]))*1e-5;
mu_l = C_MU_L(c, pt[0])*1000.0;
MW_l = 0.0;

mixture_species_loop (nafta_liq,sp,i)
{

        MW_l += C_YI(c, pt[0], i) /MATERIAL_PROP(sp, PROP_mwi);
}

C_UDMI(c, tm, MW_L) = 1.0 / MAX(MW_l, SMALL);




mixture_species_loop (nafta_liq,sp,i)
{
```

```
                    x[i]= (C_YI(c, pt[0], i) /MATERIAL_PROP(sp,
PROP_mwi))*C_UDMI(c, tm, MW_L);


                    v_l = 134.0;
                    v_i_l = 0.285*pow(v_i_c[i], 1.048);
                    Diff_i_L = 8.93e-8*((pow(v_l, 0.267)*TL) / MAX((pow(v_i_l,
0.433)*mu_l),SMALL));
                    Diff_i_L = MAX((Diff_i_L / 10000.0), SMALL);
                    diff_memory = 26+i;
                    C_UDMI(c, tm, diff_memory) = Diff_i_L;


                    SC = C_MU_L(c, pt[0])/(C_R(c, pt[0])*Diff_i_L);


                    U[4] = (log(MAX(SC/(44.33),SMALL)))/4.4042;
          sumI = 0.0;
                    for(j = 0;j<13;j++)
                    {
               sumH = 0.0;
                              for(z = 0;z<7;z++)
                              {
                                        sumH += wH[z][j]*U[z];
                              }


                              sumI += wS[j]*(1/(1+exp(-sumH)));


                    }
          sumI += wS[13];
          S = 1/(1+exp(-sumI));


                    SH =exp( S * 5.2428) * 0.3359;



                    if (THREAD_ID(tm) == 175)
                    {
```

```
                C_UDMI(c, tm, 64+i) = 0;
        }
        else
        {
                C_UDMI(c, tm, 64+i) =
Diff_i_L*SH/(dh*dh);/*coefTM*/
        }


}
Zl = compress(12,x,w,Pc,Tc,TL,PL,'L',phiL,phiG);
for(i=0;i<12;i++)
{
        fug_memory = 38+i;
        C_UDMI(c, tm, fug_memory) = phiL[i];
}
C_UDMI(c,tm,fator_compress_L) = Zl;


                        /*#######  GÁS  ######*/


TG = C_T(c, pt[1]);
PG = abs(p_operating + C_P(c, pt[1]))*1e-5;
MW_g = 0.0;

mixture_species_loop (nafta_vap,sp,i)
{

        MW_g += C_YI(c, pt[1], i) /MATERIAL_PROP(sp, PROP_mwi);

}

C_UDMI(c, tm, MW_G) = 1.0 / MAX(MW_g, SMALL);
```

```
                        mixture_species_loop (nafta_vap,sp,i)
                        {
                                y[i]= (C_YI(c, pt[1], i) /MATERIAL_PROP(sp,
PROP_mwi))*C_UDMI(c, tm, MW_G);
                        }
                        Zg= compress(12,y,w,Pc,Tc,TG,PG,'V',phiL,phiG);



                        C_UDMI(c,tm,fator_compress_G) = Zg;
                        for (i = 0; i<12; i++)
                        {
                         fug_memory = 38+i;
                         C_UDMI(c,tm,i) = ((C_UDMI(c, tm,
fug_memory)/MAX(phiG[i],SMALL)) * (C_UDMI(c, tm, MW_L)/C_UDMI(c, tm, MW_G)));
/*Keq*/
                        }


                        mixture_species_loop (nafta_vap,sp,i)
                        {
                                D_ik = 0;
                                MM_i = MATERIAL_PROP(sp, PROP_mwi);
                                va = Vm[i];
                                mixture_species_loop (nafta_vap,sp,j)
                                {

                                                if(i!=j)
                                        {

                                                MM_j = MATERIAL_PROP(sp, PROP_mwi);
                                                vb = Vm[j];
                                                dab = cbrt(va) + cbrt(vb);

                                                Termo_1 = sqrt((1/MM_i + 1/MM_j));
                                                Termo_2 =
pow(TG,1.75)/((PG*0.986923)*pow(dab,2));
```

```
                                        D_ik += 1.0531*(1e-7)*Termo_2 *
Termo_1;/*exp é 1e-3 mas resulta em cm2/s, transformo para m2/s*/


                        }
                }
                        if (y[i] == 0)
                        {
                                C_UDMI(c,tm,50+i) = SMALL;
                        }
                        else
                        {
                                C_UDMI(c,tm,50+i) = 1/MAX(((1/MAX((1-
y[i]),SMALL)) *(y[i]/ D_ik)),SMALL);
                        }


                C_UDMI(c,tm,76+i) = 0;
                if(C_VOF(c,pt[0]) > 0.001 && C_VOF(c,pt[1]) > 0.001 )
                {


                C_UDMI(c,tm,76+i) =
C_VOF(c,pt[0])*C_R(c,pt[1])*(C_UDMI(c,tm,i)*C_YI(c, pt[0], i)-C_YI(c, pt[1], i) ) * C_UDMI(c,
tm, 64+i);
                }


        }


        c_t_L = 0;
        c_t_G = 0;


        /*DENSIDADES*/
         for ( i=0; i<12; i++)
        {
                c_t_L += 0.40768*(x[i]*R_atm*Tc[i]/Pc[i])*(0.29441-Zrai[i]);
                c_t_G += 0.40768*(y[i]*R_atm*Tc[i]/Pc[i])*(0.29441-Zrai[i]);
```

```
                        }
                        vl_c = (Zl*R_atm*TL/(abs(p_operating + C_P(c, pt[0]))*9.86923e-6)) -
c_t_L;/*P em atm*/
                        vg_c = (Zg*R_atm*TG/(abs(p_operating + C_P(c, pt[1]))*9.86923e-6))
- c_t_G;

                        C_UDMI(c,tm,62)  = 1000 *  C_UDMI(c, tm, MW_L)/vl_c; /*LIQ*/

                        C_UDMI(c,tm,63)  = 1000 * C_UDMI(c, tm, MW_G)/vg_c; /*GAS*/









                }
                end_c_loop(c,tm)

}


}




DEFINE_DIFFUSIVITY(nafta_diff_l, c, t, i)
{
        real Diff_i_L;
Thread *tm = THREAD_SUPER_THREAD(t);
        int diff_memory = 26+i;
        Diff_i_L = C_UDMI(c, tm, diff_memory);


        return Diff_i_L;
}
```

```
DEFINE_DIFFUSIVITY(nafta_diff_g, c, t, i)
{
        real Diff_i_g;
Thread *tm = THREAD_SUPER_THREAD(t);
        int diff_memory = 50+i;
        Diff_i_g = C_UDMI(c, tm, diff_memory);

        return Diff_i_g;
}

DEFINE_MASS_TRANSFER(mass_transfer_rate, c, t, from_index,from_species_index, to_index,
to_species_index)
{
  real k_l;
  k_l = C_UDMI(c, t, 76+to_species_index);
  return k_l;
}


DEFINE_PROPERTY(nafta_LIQ, c, t)
{
        real rho;
        rho = 608.2; /*LIQ*/
        return rho;
}

DEFINE_PROPERTY(nafta_VAP, c, t)
{

        real rho;
        rho = 15.1; /*LIQ*/
        return rho;
}
```

```
DEFINE_ADJUST(calculos_adicionais_reaction, d)

{

	Thread *t, **pt;

	Material *liquid = mixture_material(Get_Domain(2));;


	Material *sp_mixture = NULL;

	cell_t c;

	int  i = 0;

	real PI = 3.1415;

	real Arrh, Thiele, D_i_l, D_ie_f, v_i_l, r_sol, r_g, Dsp, U, Re, Sc, Jd, Sh, kc, Lp, Bim,
Effectviness_G;




	mp_thread_loop_c(t,d,pt)

{

	if (THREAD_ID(t) == 923)

	{

		begin_c_loop(c, t)

		{

		/*Intrinsic Kinetic [kmol/kg.s]*/

		Arrh = arrhenius_rate(C_T(c, pt[0]));


				C_UDMI(c, t, RX_1) = (1.0/C_VOF(c,pt[0]))*Arrh * pow((C_YI(c, pt[0],
C5H8)*C_R(c, pt[0]) / MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, C5H8), PROP_mwi)), 3
/ 2);

				C_UDMI(c, t, RX_2) = (1.0/C_VOF(c,pt[0]))*Arrh * pow((C_YI(c, pt[0],
C6H10)*C_R(c, pt[0]) / MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, C6H10), PROP_mwi)),
3 / 2);



		/*Global Effectiveness*/

		D_i_l = MIN(C_DIFF_L(c, pt[0], C5H8, 0), C_DIFF_L(c, pt[0], C6H10, 0));

		v_i_l = 0.285*pow(0.275, 1.048); /* volume molar do penta-1,3-dieno*/
```

```
                Dsp = sqrt(Sp_3lobe(C_UDMI(c, t, DN)) / PI); /* ! - Pq PI? */

                U = sqrt(C_U(c, pt[0])*C_U(c, pt[0]) + C_V(c, pt[0])*C_V(c, pt[0]) + C_W(c, pt[0])*C_W(c, pt[0])); /* ok, mas ver se tem V direto*/

                Re = C_R(c, t)*U*Dsp / C_MU_L(c, pt[0]); /* velocidade sem multiplicar por POR - ok */

                Sc = C_MU_L(c, pt[0]) / (C_R(c, pt[0])* MAX(D_i_l, SMALL)); /* mu/(rho * D) ok*/

                Jd = ((0.765 / pow(Re, 0.82)) + (0.365 / pow(Re, 0.386))) / C_UDMI(c, t, POR); /* equacao 2.169 */


                Sh = Jd * Re*pow(Sc, 0.3333); /* ok - Eq 2.168 ou kf * dpe/D*/

                kc = Sh * D_i_l / Dsp;


                Lp = Vp_3lobe(C_UDMI(c, t, DN)) / Sp_3lobe(C_UDMI(c, t, DN));

                r_sol = pow(3.0*MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, C5H8), PROP_mwi)*v_i_l / (4.0*PI*NA), 0.33333);

                r_g = 2.0*Vg / Sg; /*!*/


                D_ie_f = (ep / Taup)*D_i_l* pow(1 - (r_sol / r_g), 4.); /* Z???*/

                Bim = kc * C_UDMI(c, t, DEQ) / MAX(D_ie_f, SMALL); /* ok, mas ler mais na pag 386 */

                Thiele = Lp * sqrt(MAX(Arrh*rho_p / D_ie_f, SMALL)); /* ok */


                Effectviness_G = tanh(Thiele) / (Thiele*(1 + ((Thiele*tanh(Thiele)) / Bim))); /* Carberry, pg 223 */

                /*Effectviness_G2 = tanh(Thiele)/Thiele p/ trilobe 3, resultado praticamente igual ao de cima, cerca de 0,1% de diferenca*/;


                C_UDMI(c, t, BI) = Bim;

                C_UDMI(c, t, TH) = Thiele;

                C_UDMI(c, t, ETA) = Effectviness_G;


                }

                end_c_loop(c, t)

        }

}

}
```

```
/*Source terms for reactions */

DEFINE_SOURCE(reaction_h, c, tm, dS, eqn)

{

	Material *liquid = mixture_material(Get_Domain(2));

	Thread *t;

	t = THREAD_SUPER_THREAD(tm);

	real source = 0.0;

	real DHrea = -3.4520000e+7;

	real rhoB, Arrh;

	Arrh = arrhenius_rate(C_T(c, tm));

	rhoB = (1 - C_UDMI(c, t, POR))*rho_p;

	if (ABS((-C_UDMI(c, t, RX_1) - C_UDMI(c, t,
RX_2))*rhoB*MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, H2), PROP_mwi)*C_UDMI(c, t,
ETA))*CURRENT_TIMESTEP*C_VOLUME(c,tm) >
C_YI(c,tm,H2)*C_R(c,tm)*C_VOLUME(c,tm)*C_VOF(c,tm))

	{

		source = 0.0;

	}

	else

	{

	if (eqn == EQ_SPECIES + H2) /*hidrogenio*/

	{

		source = (-C_UDMI(c, t, RX_1) - C_UDMI(c, t,
RX_2))*rhoB*MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, H2), PROP_mwi)*C_UDMI(c, t,
ETA);



		dS[eqn] = 0.0;

	}

	if (eqn == EQ_SPECIES + C5H8) /*penta13dieno*/

	{

		source = -C_UDMI(c, t,
RX_1)*rhoB*MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, C5H8), PROP_mwi)*C_UDMI(c,
t, ETA);

		dS[eqn] = -(3 / 2)*Arrh * pow((C_YI(c, tm, C5H8)*C_R(c, tm) /
MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, C5H8), PROP_mwi)), 1 /
2)*rhoB*MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, C5H8), PROP_mwi)*C_UDMI(c, t,
ETA);
```

```
        }
        if (eqn == EQ_SPECIES + C5H10) /*penteno*/
        {
                source = C_UDMI(c, t,
RX_1)*rhoB*MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, C5H10),
PROP_mwi)*C_UDMI(c, t, ETA);
                dS[eqn] = 0.0;


        }
        if (eqn == EQ_SPECIES + C6H10) /*12hexadieno*/
        {
                source = -C_UDMI(c, t,
RX_2)*rhoB*MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, C6H10),
PROP_mwi)*C_UDMI(c, t, ETA);
                dS[eqn] = -(3 / 2)*Arrh * pow((C_YI(c, tm, C6H10)*C_R(c, tm) /
MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, C6H10), PROP_mwi)), 1 /
2)*rhoB*MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, C6H10), PROP_mwi)*C_UDMI(c, t,
ETA);
        }
        if (eqn == EQ_SPECIES + C6H12) /*hexene*/
        {
                source = C_UDMI(c, t,
RX_2)*rhoB*MATERIAL_PROP(MIXTURE_COMPONENT(liquid, C6H12),
PROP_mwi)*C_UDMI(c, t, ETA);
                dS[eqn] = 0.0;
        }
        if (eqn == EQ_ENERGY)
        {
                source = -(C_UDMI(c, t, RX_1) + C_UDMI(c, t, RX_2))*DHrea*rhoB*C_UDMI(c,
t, ETA);
                dS[eqn] = 0.0;
        }
        }
        return source;
}
```