

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

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR TRIFÁSICO DE
HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE GASOLINA DE PIRÓLISE**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARCUS VINICIUS PEREIRA

**PORTO ALEGRE, RS
2016**

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

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR TRIFÁSICO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE GASOLINA DE PIRÓLISE

MARCUS VINICIUS PEREIRA

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador:
Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2016**

Pereira, Marcus V.

Modelagem e Simulação de um Reator Trifásico de Hidrogenação Seletiva de Gasolina de Pirólise / Marcus Vinicius Pereira. -- 2016. 116 f.

Orientador: Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. Gasolina de Pirólise. 2. Hidrogenação. 3. Reatores de leito fixo 4. Modelagem. 5. Simulação I. Soares, Rafael de P., orient. II. Título.

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Modelagem e Simulação de um Reator Trifásico de Hidrogenação Seletiva de Gasolina de Pirólise*, elaborada por Marcus Vinicius Pereira como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. André Rodrigues Muniz, D.Sc.

Prof. Marcelo Farenzena, D.Sc.

Eng^o Marcus Vinicius Eiffle Duarte, D.Sc.

O louco não é um homem que perdeu a razão. O louco é um homem que perdeu tudo exceto a razão.

Gilbert K. Chesterton

Agradecimentos

À minha esposa Juliana que, ao muitas vezes observar códigos em MatLab e EMSO sentada ao meu lado, no sofá, admirava-se com tudo e me fazia lembrar o quão legal era o que eu estava fazendo.

Aos meus pais, mas não só por terem dado condições para que seus três filhos se dedicassem aos estudos, mas por terem transmitido a noção de que, antes do lazer, há as obrigações.

À minha família pela motivação sempre oportuna expressada na frase: “Tem que terminar isso!”.

Ao meu orientador, Rafael, tanto pelo conhecimento e ideias divididos, quanto pela amizade e companheirismo construídos ao longo desses anos.

Aos professores do PPGEQ, que contribuíram para que eu me tornasse um engenheiro melhor.

E por tudo acima escrito, grato sou ao Eterno.

Resumo

A modelagem e simulação de reatores trifásicos representa um grande desafio para simuladores de processo. Muitos estudos acadêmicos têm sido desenvolvidos com o objetivo de descrever e prever o comportamento desses equipamentos, quer seja em seu estado estacionário, quer seja as respostas dinâmicas. Várias são as abordagens aplicadas para tentar melhor refletir os fenômenos envolvidos nos reatores trifásicos, ponderando sempre o custo computacional de cada abordagem. Neste trabalho, um reator de hidrogenação seletiva de nafta de pirólise foi simulado baseado em dados publicados na literatura. O reator é do tipo leito gotejante (trifásico), e as reações consideradas são de pseudo-primeira ordem. A técnica aplicada foi a de modelagem matemática por células, onde os leitos catalíticos foram subdivididos em reatores tipo CSTR dinâmicos associados em série. A cada célula, um cálculo de flash foi associado, aperfeiçoando os balanços de massa e energia comumente empregados em reatores de leito gotejante. A abordagem termodinâmica utilizada para prever o equilíbrio líquido-vapor foi a $\phi_i - \phi_i$, com a equação de estado SRK associada a parâmetros de interação binária específicos para a solubilidade de hidrogênio em gasolina de pirólise. Os parâmetros de interação binária são provenientes do pacote termodinâmico do simulador iiSE. O modelo do reator foi implementado no software EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization) consistindo em cerca de 9000 equações e variáveis. Os resultados obtidos com o modelo contruído foram similares aos reportados na literatura. A aplicação de modelagem por células mostrou-se não só aplicável mas também mais robusta do que as abordagens tradicionais que utilizam equações diferenciais ordinárias. A utilização da ferramenta EMSO para a modelagem por células mostrou-se ainda mais vantajosa ao permitir a avaliação do comportamento dinâmico do reator em algumas situações hipotéticas, mas que são bem comuns na indústria.

Palavras-chave: 1. Gasolina de Pirólise. 2. Hidrogenação. 3. Reatores de leito fixo 4. Modelagem. 5. Simulação

Abstract

Modeling and simulation of three-phase reactors is a challenge for process simulators. Many academic studies have been developed in order to describe and predict the behavior of these equipments for both steady states or dynamic responses. There are several approaches applied trying to reflect better the phenomena involved in three-phase reactors, always considering the computational cost of each approach. In this work a selective hydrogenation reactor for pyrolysis naphtha was simulated based on published literature data. The reactor is trickle bed type and the reactions are considered pseudo-first order. The technique used is cell-network modeling, where the catalyst beds were subdivided into dynamics CSTR reactors linked in series. To each cell there is a calculation Flash associated, enhancing mass and energy balances commonly applied in TBR. The thermodynamic approach used to predict the vapor-liquid equilibrium was ϕ_i - ϕ_i with SRK equation of state, associated to specific binary interaction parameters for the solubility of hydrogen in pygas from the thermodynamic simulator package iiSE. The binary interaction parameters come from the thermodynamic package of IISE simulator. The reactor model was implemented in software EMSO (Environment for Modeling, Simulation and Optimization) and consists of 9,000 equations and variables approximately. The results obtained with the model constructed here were similar to those reported in the literature. The use of cell-network modeling proved to be not only applicable but also more robust than the traditional approaches that use ordinary differential equations. The use of EMSO tool for cell-network modeling proved to be even more advantageous because allows the evaluation of some dynamic behavior of the reactor for hypothetical situations but quite common in the industry.

Key-words: 1. PYGAS 2. Hydrogenation 3. Fixed-bed Reactors 4. Modeling 5. Simulation

Sumário

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xvi
Lista de Símbolos	xx
1 Introdução	1
2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica	5
2.1 Gasolina de Pirólise (PYGAS)	5
2.2 Reatores de Leito Gotejante	6
2.3 Modelagem de Reatores de Leito Fixo	15
2.4 Modelagem e Simulação de Hidrogenação Seletiva de Gasolina de Pirólise	17
3 Modelo Desenvolvido	23
3.1 Descrição do Processo	23
3.2 Hipóteses do Modelo	27
3.3 Modelagem por Rede de Células	29
3.4 Balanços de Massa e Energia	30
3.5 Cinética das Reações	32
3.6 Equilíbrio de Fases	34
3.7 Transferência de Massa na Interface Líquido-Sólido	35
3.8 Parâmetros Hidrodinâmicos	36
3.9 Implementação do Modelo	37
4 Resultados e Discussão	39
4.1 Avaliações Preliminares	39
4.2 Estado Estacionário	44
4.3 Respostas Dinâmicas	53
5 Conclusões e Sugestões	61
Referências Bibliográficas	63
A Modelo escrito para correntes F com cálculo de <i>flash</i>	67
B Modelo de reator de leito fixo	69

Lista de Figuras

Figura 2.1	Regimes de escoamento em reatores de leito gotejante (GUNJAL et al., 2005) (extraído de Ranade et al. (2011)).	8
Figura 3.1	Diagrama esquemático do reator (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).	24
Figura 3.2	Elemento discretizado de reator - célula	30
Figura 3.3	Região de quench do reator.	30
Figura 4.1	Perfil de temperatura dos leitos.	39
Figura 4.2	Avaliação de NDisc pelo perfil de temperatura.	42
Figura 4.3	Avaliação de NDisc pela fração molar total de hidrogênio.	42
Figura 4.4	Perfil de temperatura dos leitos após ajuste na vazão de carga.	44
Figura 4.5	Perfil de temperatura dos leitos após ajustes.	45
Figura 4.6	Perfil de fração vaporizada.	46
Figura 4.7	Perfil de fração molar de hidrogênio em fase líquida.	47
Figura 4.8	Fração molar de hidrogênio em fase líquida <i>vs.</i> da temperatura.	48
Figura 4.9	Perfil de fração de hidrogênio em fase gasosa.	48
Figura 4.10	Perfil de ϵ^L	51
Figura 4.11	Verificação do perfil de escoamento (extraído de Rojas e Zeppieri (2014))	52
Figura 4.12	Resposta dinâmica do perfil de temperatura a um degrau (a menor) de temperatura na carga.	55
Figura 4.13	Resposta dinâmica do perfil de temperatura a um degrau (a menor) de temperatura na carga, considerando a inércia térmica do catalisador.	56
Figura 4.14	Resposta dinâmica da concentração de estireno a um degrau (a menor) de temperatura na carga.	57
Figura 4.15	Resposta dinâmica da concentração de diolefinas a um degrau (a menor) de temperatura na carga.	58
Figura 4.16	Resposta dinâmica da concentração de olefinas a um degrau (a menor) de temperatura na carga.	59
Figura 4.17	Resposta dinâmica a um degrau (a menor) na vazão de <i>quench</i>	59
Figura 4.18	Resposta dinâmica a um degrau (a maior) na vazão de <i>quench</i>	60

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Dados do Reator (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).	24
Tabela 3.2	Dados dos Leitos Catalíticos (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).	25
Tabela 3.3	Composição das correntes de entrada e de <i>quench</i> (ROJAS; ZEPPI- ERI, 2014).	26
Tabela 3.4	Dados do Reator (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).	27
Tabela 3.5	Reações (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).	32
Tabela 3.6	Parâmetros cinéticos e entalpias de reação (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).	33
Tabela 4.1	Comparação entre valores de LHSV calculados com base em dados publicados na literatura.	40
Tabela 4.2	Comparação entre LHSVs publicadas.	41
Tabela 4.3	Avaliação da perda de carga dos leitos.	43
Tabela 4.4	Composição do Efluente do Reator em Fração Molar.	46
Tabela 4.5	Propriedades Termodinâmicas.	49
Tabela 4.6	Propriedades Hidrodinâmicas.	50
Tabela 4.7	Concentrações C_i^L e C_i^S para o Leito 1.	54

Lista de Símbolos

a	Parâmetro de atração	
a^{LS}	Área superficial específica do catalisador	m^2/m^3
A_R	Área da seção transversal do reator	m^2
a_{ij}	Parâmetro cruzado entre as espécies i e j	
Bo	Número de Bodenstein	
C	Concentração	kmol/m^3
$C_{H_2}^*$	Concentração de equilíbrio de hidrogênio em fase líquida	kmol/m^3
$C_{p,p}$	Capacidade calorífica a pressão constante do catalisador	$\text{J}/(\text{kg K})$
D	Difusividade molecular	m^2/s
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador	m
D_R	Diâmetro do reator	m
E	Energia	kJ
E_a	Energia de ativação	kJ/kmol
F	Vazão molar	kmol/h
F_v	Vazão volumétrica	m^3/h
F_w	Vazão mássica	kg/h
g	Aceleração da gravidade	m/s^2
Ga	Número de Galileu	
h	Entalpia	kJ/kmol
k	Constante de taxa de reação intrínseca	$\text{kg m}^3/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h kmol}_{H_2})$
k'	Constante de taxa de reação de pseudo-primeira ordem	$\text{kg}/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h})$

k^*	Constante da taxa de reação específica	$\text{kmol}/(\text{m}^3/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h}))$
k^{LS}	Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido	m/h
L_{dl1}	Comprimento do leito denso 1	m
L_{dl2}	Comprimento do leito denso 2	m
L_Q	Comprimento da zona de quench	m
L_R	Comprimento total do reator	m
L_{sl1}	Comprimento do leito solto 1	m
L_{sl2}	Comprimento do leito solto 2	m
M	Massa	kmol
N_{Disc}	Número de células de um leito do reator	
N_{reac}	Número total de reações	
Pe	Número de Peclet	
R	Constante universal dos gases	$\text{kJ}/(\text{kmol K})$
r	Taxa de reação	$\text{kmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \text{ h})$
Re	Número de Reynolds	
Sc	Número de Schmidt	
Sh	Número de Sherwood	
T	Temperatura	K
T^{ref}	Temperatura de referência	K
u	Velocidade superficial da fase	m/s
V	Volume	m^3
V_R	Volume total do reator	m^3
Vt_{poros}	Volume total de poros	m^3/kg
W	Massa total de catalisador em um leito	kg
We	Número de Webber	
X	Número de Lockhart-Martinelli	
x	Fração molar de um composto em fase líquida	
y	Fração molar de um composto em fase gasosa	

z Fração molar global de um composto

Letras Gregas

β_L	Saturação de líquido	
β_{Ld}	Saturação de líquido dinâmica	
β_{Ls}	Saturação de líquido estática	
ΔH	Calor de reação	kJ/kmol
$\Delta P/L$	Perda de carga por unidade de comprimento de reator	kPa/m
δ_{ij}	Parâmetro de interação binária	
ϵ^L	Retenção total de líquido	
ϵ_B	Porosidade do leito	
ϵ_{Ld}	Retenção dinâmica de líquido	
ϵ_{Ls}	Retenção estática de líquido	
η	Fator de efetividade de intradifusão	
η_{CE}	Eficiência de molhamento	
μ	Viscosidade	cP
ν	Coeficiente de reação	
ϕ	Coeficiente de fugacidade	
ρ	Massa específica	kg/m ³
$\rho_{Al_2O_3}$	Massa específica do óxido de alumínio	kg/m ³
ρ_p	Massa específica da partícula de catalisador	kg/m ³
σ	Tensão superficial	N/m

Sobrescritos

L Designação da fase líquida

S Designação da fase sólida

Subescritos

B	Leito catalítico
i	i-ésimo componente
j	j-ésima reação
n	n-ésima célula de leito de reator
R	Reator
v	Referente ao volume
w	Referente à massa

Siglas

ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
EML	EMSO Model Library
FBR	Reator de leito fixo
iiSE	<i>Industrial Integrated Simulation Environment</i>
PBR	Reator de leito empacotado
PFR	Reator de escoamento empistonado
PYGAS	Gasolina de pirólise
TBR	Reator de leito gotejante

Capítulo 1

Introdução

Os catalisadores têm sido aplicados pela humanidade desde a antiguidade em atividades tais como produção de vinho, pão e queijo. Mas foi em 1835 que Berzelius reuniu observações feitas por químicos, sugerindo que uma pequena quantidade de uma substância de origem externa afetavam grandemente o curso das reações químicas. A essa substância possuidora de tal força misteriosa Berzelius chamou de catalítica. Em 1894, Ostwald propôs que catalisadores são substâncias que aceleram a taxa de uma reação química, sem serem consumidos durante a reação (OYAMA; SOMORJAI, 1988).

Os principais catalisadores aplicados na indústria são os catalisadores sólidos. A descoberta de catalisadores sólidos e suas aplicações a processos químicos no início do século XX causou grandes avanços na indústria química. A maior parte dos processos catalíticos empregam reatores de leito fixo. Na indústria petroquímica, reatores catalíticos de leito fixo são usados para produção de óxido de etileno, butadieno, anidrido maleico, anidrido ftálico, estireno, entre outros produtos. Já na indústria do petróleo, destacam-se: reforma catalítica, isomerização, hidrodessulfurização e hidro-craqueamento (FROMENT et al., 2011).

Dentre os reatores de leito fixo estão os reatores de leito gotejante (TBR - *Trickle Bed Reactor*), que nada mais são do que um tipo de reator catalítico multifásico de leito empacotado (PBR - *Packed Bed Reactor*). Dentre as diversas aplicações dos reatores tipo PBR está a hidrogenação seletiva de gasolina de pirólise. A gasolina de pirólise (PYGAS) é um dos produtos obtidos no processo de craqueamento a vapor quando da produção de olefinas (CHENG et al., 1986). Sua composição instável a impede de ser utilizada sem processos de refinamento adequados (DERRIEN, 1986).

Ao longo dos anos foram desenvolvidos diversos modelos matemáticos para entender, projetar, simular ou otimizar o desempenho de reatores, especialmente os reatores de leito fixo. Avanços recentes em recursos computacionais e técnicas numéricas permitem a simulação do escoamento bifásico gás-líquido no interior dos TBRs (RANADE et al., 2011).

Com a hidrogenação seletiva de gasolina de pirólise não foi diferente. Vários autores se preocuparam em modelar esse processo, adotando premissas e simplificações até hoje consideradas. Recentemente, Rojas e Zeppieri (2014) apresentaram uma modelagem de um reator de hidrogenação seletiva de gasolina de pirólise que aplica novos parâmetros termodinâmicos para a solubilidade de hidrogênio (ROJAS et al., 2014).

Este trabalho tem por objetivo geral o desenvolvimento de um modelo matemático genérico para reatores de leito fixo, bifásicos ou trifásicos, aplicando a abordagem de modelagem por rede de células. Com essa abordagem, espera-se incluir o equilíbrio líquido-vapor comumente desconsiderado por simplificação.

Como objetivo específico, pretende-se apresentar aqui a modelagem e a simulação de um reator de hidrogenação seletiva de gasolina de pirólise, utilizando dados publicados por Rojas e Zeppieri (2014). Além disso, para o reator estudado neste trabalho, serão apresentadas algumas respostas dinâmicas que refletem situações típicas da indústria.

Para alcançar os objetivos propostos, será utilizado o simulador genérico de processos EMSO (SOARES; SECCHI, 2003) e seu ambiente de desenvolvimento de modelos. O modelo de reator de leito fixo gerado neste estudo fará parte da biblioteca EML (EMSO Model Library). A EML é distribuída no conceito de *software* livre, disponibilizando todos os modelos via internet e sem custo.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos, como segue:

O Capítulo 1 (este capítulo) trata da introdução e do objetivo deste trabalho. No Capítulo 2 está a pesquisa de referências realizada que, inicialmente, trata de maneira breve sobre a gasolina de pirólise e sua produção. Segue no mesmo capítulo a descrição

da modelagem de reatores de leito gotejante encontrada na literatura e, finalmente, há a descrição de alguns aspectos da modelagem de reatores de hidrogenação de gasolina de pirólise. O Capítulo 3 descreve o processo de hidrogenação de gasolina de pirólise e a modelagem matemática desenvolvida deste processo neste trabalho.

Os resultados da simulação do estado estacionário e de algumas respostas dinâmicas estão no Capítulo 4. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho bem como sugestões para trabalhos posteriores.

Capítulo 2

Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

2.1 Gasolina de Pirólise (PYGAS)

A gasolina de pirólise (PYGAS - *Pyrolysis Gasoline*) é um dos produtos obtidos no processo de craqueamento a vapor quando da produção de olefinas na indústria petroquímica. Tipicamente a gasolina de pirólise apresenta curva de destilação entre 30 °C e 204 °C. Ela é um produto instável (térmica e quimicamente) devido à grande quantidade de compostos insaturados tais como mono-olefinas, diolefinas conjugadas, estireno e outras espécies mais pesadas e também reativas (CHENG et al., 1986).

A grande quantidade de compostos insaturados (olefinas e aromáticos) contidos na gasolina de pirólise lhe fazem um produto interessante, tanto pela sua alta octanagem quanto pela sua quantidade de aromáticos. Contudo, a instabilidade (formação de goma, alteração de cor) impede sua utilização comercial na forma como é produzida. Assim, processos de refinamento específicos para essa corrente são necessários (DERRIEN, 1986).

O esquema de processo a ser utilizado para refinar a gasolina de pirólise depende do produto final desejado. Para a produção de uma corrente que comporá a gasolina automotiva, atendendo requisitos tais como estabilidade e corrosividade, usualmente é aplicada a hidrogenação seletiva de diolefinas, processo também conhecido como primeiro estágio de hidrogenação. Já se o propósito for a obtenção de aromáticos, segue-se à hidrogenação seletiva o segundo estágio de hidrogenação (hidrogenação de

olefinas e hidrodessulfurização) (DERRIEN, 1986).

2.2 Reatores de Leito Gotejante

Definição

Na literatura há vários autores que trataram das definições de reatores catalíticos multifásicos de leito empacotado (PBR - *Packed Bed Reactors*). Segundo Froment et al. (2011), por reatores de leito empacotado multifásicos entende-se as colunas que possuem recheios catalíticos, e que são destinadas a promover reações entre compostos presentes em ambas as fases gasosa e líquida.

Assim como Froment et al. (2011), Ancheyta (2011) acrescenta à definição de PBR uma distinção quanto ao regime de escoamento e direção de escoamento das fases, sendo duas formas: (i) em regime gotejante, onde a fase gás é contínua e a fase líquida está distribuída, e a principal resistência à transferência de massa está na fase gasosa; e (ii) em regime de borbulhamento, com a fase gás distribuída e a fase líquida contínua, e a principal resistência à transferência de massa localiza-se na fase líquida.

Os reatores de leito gotejante (TBR - *Trickle Bed Reactor*) compreendem uma família de PBRs nos quais as fases gasosa e líquida escoam através de um leito catalítico fixo, sendo eles assim classificados como reatores de leito fixo (FBR - *Fixed Bed Reactors*). O TBR ainda possui as seguintes características, segundo Ancheyta (2011):

- A fase líquida escoar em sentido descendente (na direção da gravidade), fluindo sob a forma de filmes, filetes (*rivulet*) e gotículas (e é daí que vem o nome gotejante (*trickle*));
- A fase gasosa pode escoar tanto ascendentemente (contracorrente à fase líquida) quando descendentemente (cocorrente à fase líquida).

Os PBRs nos quais há escoamento ascendente, tanto da fase gasosa quanto da fase líquida, operam em regime de borbulhamento, não sendo classificados como um TBR (ANCHEYTA, 2011).

Regimes de Escoamento

Um TBR pode ser visualizado como um leito de partículas de catalisador, no qual o espaço intersticial entre elas formam complexos caminhos e distribuição de poros. Ao fluir sobre as partículas de catalisador, gás e líquido podem apresentar diferentes tipos de escoamento ou regimes. Esses regimes de escoamento dependem da densidade do leito, da velocidade de escoamento das fases, do tamanho das partículas de catalisador, das dimensões do reator e das propriedades físicas dos fluidos (RANADE et al., 2011).

A definição do tipo de escoamento, tanto na fase de projeto quanto na avaliação de um reator existente, é muito importante, pois vários parâmetros hidrodinâmicos e de transporte são influenciados pelo regime de escoamento. Este último influencia tanto no dimensionamento dos TBRs quanto nos equipamentos atrelados a eles, tais como bombas e compressores (RANADE et al., 2011).

Segundo Ramachandran e Chaudhari (1983), quatro diferentes regimes de escoamento foram identificados em TBRs:

- Gotejamento (*Trickle flow regime*);
- Pulsante (*Pulse flow regime*);
- Spray (*Spray flow regime*); e
- Borbulhamento (*Bubble flow regime*).

Esses regimes de escoamento estão ilustrados na Figura 2.1.

O escoamento em regime gotejante ocorre em baixo fluxo de líquido e moderado fluxo de gás. Como já foi dito, o líquido escoar em forma de filmes ou filetes sobre as partículas do catalisador. Nesse regime de escoamento, a fase contínua é a gasosa e a fase líquida escoar dispersa. Esse tipo de escoamento também é chamado de regime de baixa interação (SAROHA; NIGAM, 1996).

Em fluxo moderado de líquido e gás ocorre o escoamento em regime pulsante, caracterizado pelo escoamento semicontínuo de ambas as fases. Ante o regime por

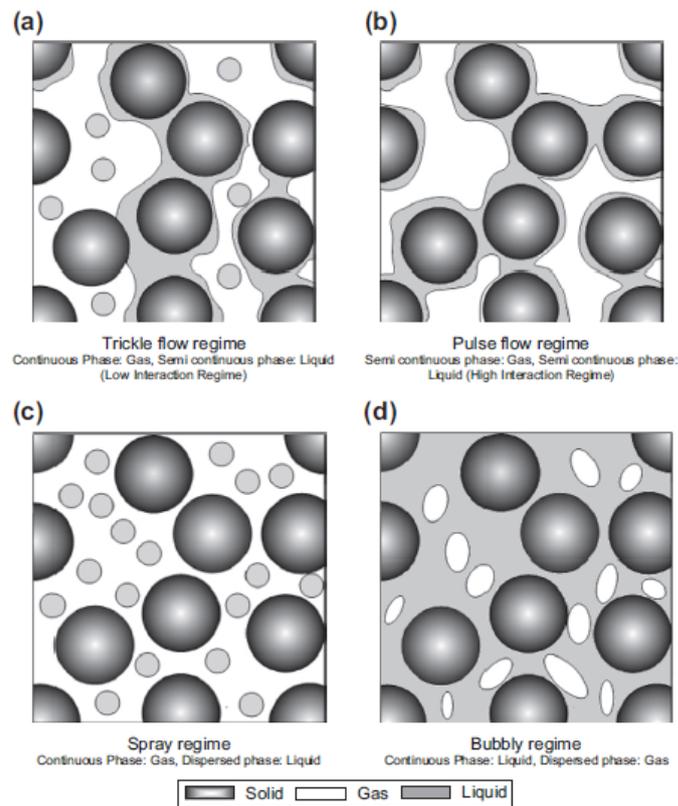


Figura 2.1: Regimes de escoamento em reatores de leito gotejante (GUNJAL et al., 2005) (extraído de Ranade et al. (2011)).

gotejamento, o regime de pulso apresenta maior interação entre as fases. Todavia, esse processo faz com que regiões ricas em gás se alternem com regiões ricas em líquido (SAROHA; NIGAM, 1996).

Os outros dois regimes de escoamento encontrados em TBRs são: borbulhamento e tipo spray. No primeiro, a fase contínua é a líquida, enquanto que a fase gasosa escoada dispersa; no segundo, a fase contínua é a gasosa, e a fase líquida é dispersa. Ambos os casos são classificados como regimes de alta interação entre as duas fases (SAROHA; NIGAM, 1996).

Os reatores industriais operam com frequência próximos à transição entre os regimes gotejante e pulsado. Isso proporciona melhores taxas de transferência de massa, utilização do catalisador e aumenta a capacidade produtiva (ANCHEYTA, 2011).

Parâmetros Hidrodinâmicos

Por natureza, os TBRs possuem uma complexidade fenomenológica ímpar quando se trata de seu comportamento hidrodinâmico. Superam em complexidade os FBRs, onde há apenas uma fase escoando pelo leito catalítico.

A compreensão e a previsão, ainda que imprecisamente, dos parâmetros hidrodinâmicos dos TBRs são as chaves para o projeto e análise desse tipo de reator. Os parâmetros sobre os quais serão discutidos a seguir são:

- Perda de carga;
- Retenção de líquido;
- Molhamento das partículas de catalisador;
- Coeficientes de transferência de massa;
- Dispersões axial e radial de massa.

Perda de Carga

A capacidade de estimar a perda de carga em TBRs na fase de projeto é de suma importância. Ela definirá a capacidade de um dos equipamentos mais custosos do sistema, que é o compressor que fará a recirculação da fase gasosa. A perda de carga também é um importante parâmetro a ser acompanhado pelos engenheiros quando o TBR está em operação.

A perda de carga bifásica ao longo do reator está relacionada com: (i) a geometria do reator (diâmetro, tamanho e forma do catalisador e geometria dos internos, tais como prato distribuidor); (ii) parâmetros operacionais tais como vazão de gás e líquido (regime de escoamento); e (iii) propriedades das fases (densidade, viscosidade, tensão superficial etc.). Temperatura e pressão de operação afetam indiretamente a perda de carga através das propriedades do fluido (RANADE et al., 2011).

Normalmente as equações de perda de carga são definidas em termos de perda de carga específica $\Delta P/L$, que é definida como a variação da pressão interna por uni-

dade de comprimento do reator. Em reatores cujo regime é de baixa interação (regime gotejante de escoamento), a perda de carga tende a ser pequena. Para regimes de alta interação, a perda de carga pode chegar a algumas atmosferas por metro (BENKRID et al., 1997).

Segundo Holub et al. (1993), os modelos hidrodinâmicos podem ser classificados em duas categorias. A primeira categoria lança mão do empirismo baseado em análise dimensional para produzir correlações de perda de carga e retenção de líquido. A segunda categoria utiliza equações do tipo Ergun (ERGUN, 1952 apud HOLUB et al., 1993), modificando parâmetros para escoamento bifásico. Essa abordagem é aplicada especialmente para regimes de escoamento de baixa interação.

Holub et al. (1993), por exemplo, desenvolveram uma correlação para perda de carga para TBRs operando em regimes de baixa interação. Já Benkruid et al. (1997) utilizaram dados experimentais da literatura para propor modelos simples de perda de carga em TBRs que operam em regimes de alta interação. Ambos os autores citados também desenvolveram correlações para retenção de líquido.

Diferentemente de muitos autores, que propuseram equações utilizando dados experimentais coletados em pressões atmosféricas, Larachi et al. (1991) construíram correlações tanto para perda de carga quanto para retenção de líquido, em pressões de até 8,1 MPa.

Retenção de Líquido

A retenção de líquido (*liquid holdup*) em um leito de TBR pode ser expressada de duas maneiras: (i) retenção total (ϵ^L), definida como o volume de líquido por unidade de volume de leito e (ii) saturação de líquido (β_L), definida como o volume de líquido por unidade de volume vazio (ao invés de volume total de leito).

A retenção de líquido é composta de duas partes: estática (ϵ_{Ls}) e dinâmica (ϵ_{Ld}). Por retenção de líquido estática entende-se a porção de líquido que permanece na superfície das partículas de catalisador após o leito ser drenado. A fração removida de líquido no processo de drenagem é definida como retenção dinâmica (RANADE et al.,

2011). Alguns autores utilizam como referência a saturação de líquido estática (β_{Ls}) e saturação de líquido dinâmica (β_{Ld}).

Há algumas técnicas para determinação da retenção de líquido em TBRs. De acordo com Benkrid et al. (1997), a técnica mais comum é a da drenagem, já mencionada. Essa técnica consiste em cessar simultaneamente a alimentação de gás e líquido no reator (topo), coletando o líquido na saída (fundo). O volume de líquido drenado significará diretamente ϵ_{Ld} . Outra técnica consiste em determinar a massa do reator enquanto seco e em operação, quando gás e líquido estarão escoando pelo leito catalítico. Esse método levará diretamente à determinação de β_L . Larachi et al. (1991) utilizam a distribuição do tempo de residência para chegar a β_L .

Vários fatores em TBRs são dependentes da retenção de líquido, tais como fator de molhabilidade e coeficientes de transferência de massa e calor. A retenção de líquido também determina o tempo de residência de líquido dentro do reator e, portanto, a conversão dos reagentes (RANADE et al., 2011).

A consequência das definições apresentadas nessa seção podem ser sumarizadas da seguinte forma:

$$\epsilon^L + \epsilon^G = \epsilon_B \quad (2.1)$$

sendo ϵ_B a porosidade do leito e ϵ^G a retenção de gás.

Molhamento das Partículas de Catalisador

Dentre os diversos tipos de reatores multifásicos, o molhamento das partículas de catalisador é um fenômeno exclusivo em TBR. Levando-se em conta que em um TBR a fase líquida escoar de forma não uniforme, a determinação do molhamento do catalisador é uma tarefa bastante difícil (RANADE et al., 2011)

Na literatura são definidos dois tipos de molhamento. Colombo et al. (1976) os descrevem assim:

- Molhamento interno ou enchimento de poro: é o volume de líquido dentro dos poros do catalisador. Como as partículas de catalisador são quase sem-

pre porosas, o molhamento interno é considerado total devido ao efeito de capilaridade;

- Molhamento externo: é a área externa à partícula de catalisador efetivamente em contato com o líquido que escoar. Praticamente toda a transferência de massa entre o líquido presente nos poros do catalisador e o líquido que escoar por sobre as partículas ocorre nessa área.

Isto posto, a *eficiência de molhamento* (η_{CE}) deriva da definição de molhamento externo. Em outras palavras, ela é definida como sendo a porcentagem da área superficial externa do catalisador que está efetivamente em contato com o líquido que escoar (SCHWARTZ et al., 1976).

De acordo com a literatura disponível, a medição da eficiência de molhamento pode ser direta e indireta. Entre os métodos diretos estão técnicas fotográficas, método de injeção de corante, imagem de ressonância magnética, entre outros (SEDERMAN; GLADDEN, 2001 apud RANADE et al., 2011). Já os métodos indiretos são aplicáveis a unidades industriais além de possuírem melhor custo-benefício (RANADE et al., 2011). Colombo et al. (1976) e Schwartz et al. (1976), por exemplo, utilizaram métodos baseados tanto em taxa de reação quanto em transferência de massa para determinar a eficiência de molhamento.

Coeficientes de Transferência de Massa

Em reatores com escoamento gotejante não há um mecanismo severo de mistura como em outros tipos de escoamento (tanques de mistura ou regimes de alta interação). Logo, as taxas de transferência de massa são menores em TBRs do que em outros reatores, podendo limitar a taxa das reações. Os três tipos de taxas de transferência de massa relevantes nos TBRs são: gás-líquido, líquido-sólido e gás-sólido (RANADE et al., 2011).

A ocorrência desses tipos de transferência de massa dependerá da eficiência de molhamento e da retenção de líquido. Em reatores com eficiência de molhamento pró-

xima à totalidade, por exemplo, desconsidera-se a transferência de massa gás-sólido (RANADE et al., 2011).

Dispersões Axial e Radial de Massa

As dispersões axial e radial são dois fenômenos que ocorrem em TBRs, desviando-os da idealidade de escoamento contida no conceito de PFR (PFR - *Plug-Flow Reactor*).

A dispersão radial está diretamente ligada à distribuição de líquido na entrada do reator. Esse efeito possui uma quantidade pequena de estudos na literatura. A razão entre o diâmetro do reator e o diâmetro da partícula de catalisador (D_R/d_p) influenciam na relevância da distribuição radial de massa (SAROHA et al., 1998). Al-Dahhan e Duduković (1994), por exemplo, sugerem que, mesmo para reatores em alta pressão, um valor de $D_R/d_p > 20$ minimiza o efeito de má distribuição de líquido em TBR.

Diferente do que ocorre com a dispersão radial, a dispersão axial é um fenômeno amplamente estudado, com várias referências na literatura. Esse fenômeno está ligado a retromistura de líquido dentro do leito catalítico e está relacionado com a razão entre o comprimento do reator e diâmetro da partícula de catalisador (L_R/d_p) (ANCHEYTA, 2011). (MEARS, 1971) propôs um critério para verificar se a dispersão axial é relevante ou não, baseando-se no número de Peclet (Pe). O critério de Mears é apresentado da seguinte maneira:

$$\frac{L_R}{d_p} > \frac{20 \cdot n}{Bo} \ln \left(\frac{C_o}{C_f} \right) \quad (2.2)$$

$$Bo = \frac{u d_p}{D} \quad (2.3)$$

$$Pe = \frac{u L_R}{D} \quad (2.4)$$

onde C_o é a concentração do reagente na entrada do reator, C_f é a concentração do reagente na saída do reator, L é o comprimento do reator, n é a ordem da reação e Bo (número Bodenstein) é o número de Pe baseado no diâmetro da partícula.

Alguns fatores que contribuem na distribuição de líquido e na retromistura são: capilaridade, existência de zonas-mortas, molhamento parcial e caminhos preferenciais (RANADE et al., 2011).

Reações Químicas em TBR

As reações químicas em TBRs possuem uma complexidade maior ante as reações homogêneas justamente pela presença de um catalisador sólido. A superfície de uma partícula de catalisador, em toda a sua complexidade, apresenta-se como o local onde as reações ocorrem. Além disso, fenômenos de transporte de massa podem influenciar na taxa global da reação (FROMENT et al., 2011).

Sendo assim, os passos envolvidos em uma reação química, na superfície de um catalisador, para um reator cujo escoamento é monofásico são (FROMENT et al., 2011):

1. Transporte dos reagentes do seio do fluido para a superfície do catalisador;
2. Transporte dos reagentes nos poros do catalisador;
3. Adsorção dos reagentes no sítio catalítico;
4. Reação química entre os átomos ou moléculas;
5. Dessorção dos produtos;
6. Transporte dos produtos da reação dos poros de volta à superfície do catalisador;
7. Transporte dos produtos da superfície das partículas para o seio do fluido.

Segundo Ramachandran e Chaudhari (1983 apud RANADE et al., 2011), para os TBRs onde as partículas de catalisador estão completamente molhadas (velocidade superficial de líquido $>0,5 \text{ cm s}^{-1}$), os passos apontados por Froment et al. (2011) ganham novas etapas, como segue:

1. Transporte dos reagentes presentes na fase gasosa para o seio da fase líquida;

2. Transporte dos reagentes presentes na fase líquida para a superfície do catalisador;
3. Transporte dos reagentes nos poros do catalisador;
4. Adsorção dos reagentes no sítio catalítico;
5. Reação química entre os átomos ou moléculas;
6. Dessorção dos produtos;
7. Transporte dos produtos da reação dos poros de volta à superfície do catalisador;
8. Transporte dos produtos da superfície das partículas para o seio da fase líquida;

Pode haver ainda mais um passo em que um dos produtos, se termodinamicamente favorável, passasse para a fase gasosa. Em reatores de hidrotratamento de diesel, por exemplo, o H_2S produzido descola-se parcialmente para a fase gasosa, diminuindo a pressão parcial de hidrogênio. O hidrogênio nesse caso é o reagente em excesso (ANCHEYTA, 2011).

Entretanto, muitos TBRs comerciais operam com velocidades superficiais de líquido baixas $<0,5 \text{ cm s}^{-1}$. Isso faz com que o regime de escoamento seja classificado como de baixa interação e, conseqüentemente, não molha completamente a superfície das partículas. Nesse caso, a taxa de reação dependerá da fase em que está o reagente limitante (RANADE et al., 2011).

2.3 Modelagem de Reatores de Leito Fixo

Várias formas de modelagem de FBRs podem ser encontradas na literatura. Segundo Froment et al. (2011), os modelos podem ser categorizados em dois grandes grupos: pseudo-homogêneos e heterogêneos. Por modelos pseudo-homogêneos entende-se

aqueles que não fazem distinção entre as fases, i.e., não considera a presença do catalisador. Em se tratando de um TBR, não há também distinção entre as fases líquida e gasosa. Já modelos heterogêneos distinguem, no mínimo, duas fases concomitantes.

Ainda de acordo com Froment et al. (2011), os FBR podem ser classificados em unidimensionais e bidimensionais. Os modelos bidimensionais consideram gradientes radiais de massa e/ou calor. Já modelos unidimensionais consideram a idealidade de escoamento empistonado, podendo ou não contemplar a dispersão axial.

Modelos matemáticos também podem ser categorizados ou como de descrições empíricas (também chamados de modelos caixa-preta) ou que se baseiam em primeiros princípios. Como nome diz, modelos de primeiros princípios utilizam-se das leis químicas e físicas (balanço de massa e energia, termodinâmica, cinética das reações). Por outro lado, modelos empíricos são utilizados quando há falta de tempo e/ou informações para o desenvolvimento de modelos de primeiros princípios. Nesses modelos, são necessárias informações de entrada e saída para ajustar coeficientes nas equações que os compõem (EDGAR et al., 2001).

De forma genérica, Rasmuson et al. (2014) classificam modelos matemáticos em pares opostos, por exemplo: determinísticos versus estocásticos; contínuos versus discretos.

De acordo com Rasmuson et al. (2014), os modelos determinísticos são aqueles em que a cada variável e parâmetro pode ser atribuído um número fixo definido, ou uma série de números, para um dado conjunto de condições, i.e., o modelo não possui componentes que sejam incertos. Em contraste, a incerteza é introduzida nos modelos estocásticos. Neste tipo de modelo, as variáveis ou parâmetros utilizados para descrever as relações de entrada-saída não são precisamente conhecidas. Além disso, Um modelo estocástico envolve parâmetros caracterizadas por distribuições de probabilidade. Por essa razão, tais modelos podem apresentar diferentes resultados em cada simulação.

Segundo Rasmuson et al. (2014), em modelos contínuos as variáveis podem assumir qualquer valor dentro de um intervalo definido. Em se tratando de PBR, Ancheyta (2011) modelos contínuos contêm um conjunto de equações diferenciais com

uma ou mais variáveis independentes, onde todas devem ser resolvidas simultaneamente. Em contrapartida, modelos discretos consideram que as variáveis assumem apenas um valor dentro de um determinado intervalo (RASMUSON et al., 2014). Diferentemente dos modelos contínuos (equações diferenciais), a modelagem discreta encarrega-se de resolver equações algébricas para o caso de estado estacionário, ou equações diferenciais ordinárias quando se trata de simulação dinâmica (SCHNITZLEIN; HOFMANN, 1987).

Deans e Lapidus (1960) são apontados como os primeiros a construir um modelo baseado em estágios discretos em TBRs, chamado de *rede de células* por alguns autores (Schnitzlein e Hofmann (1987) e Ancheyta (2011), por exemplo). Deans e Lapidus (1960) utilizaram o método de modelagem por rede de células para estudar os fenômenos de dispersão axial e radial em um TBR. Segundo Schnitzlein e Hofmann (1987), independente do arranjo das células, a descrição do sistema reacional dentro de cada célula pode ser pseudo-homogêneo ou heterogêneo.

Outra abordagem de modelagem discreta são os modelos *baseados em estágios*. Nesses modelos utiliza-se *abordagem baseada em taxa*, que é fundamentada na aplicação direta dos fenômenos de difusão, transferência de calor e dos efeitos de interação multicomponente no cálculo de cada segmento (estágio). Essa abordagem é bastante utilizada em processos de separação tais como destilação e extração (JAKOBSSON et al., 2004). Foi com essa abordagem que Jakobsson et al. (2004) modelaram reatores de hidrotratamento de diesel, em suas operações contracorrente e cocorrente.

2.4 Modelagem e Simulação de Hidrogenação Seletiva de Gasolina de Pirólise

O primeiro estágio de hidrogenação da gasolina de pirólise, também conhecido como hidrogenação seletiva, foi estudado por alguns autores encontrados na literatura, incluindo algumas avaliações de resposta dinâmica. A seguir serão apresentados alguns estudos publicados.

Descrição Geral do Processo

Tipicamente, a gasolina de pirólise é hidrogenada em um reator tipo TBR, onde o catalisador pode ser de paládio ou níquel suportado em alumina. Normalmente, o reator possui ao menos dois leitos. Devido à exotermicidade das reações, há uma injeção de *quench* líquido entre os leitos, composta de produto hidrogenado resfriado, que serve para controlar a temperatura do segundo leito e evitar o coqueamento sobre a superfície do catalisador. O produto hidrogenado pode também diluir a carga do reator, retardando o processo de desativação já mencionado (CHENG et al., 1986; DERRIEN, 1986; ARPORNWICHANOP et al., 2002; ROJAS; ZEPPIERI, 2014).

Cinética das Reações

As duas principais reações que ocorrem em reatores de hidrogenação de gasolina de pirólise são a conversão de diolefinas em olefinas e de olefinas em parafinas, que ocorrem de forma sequencial. Como já mencionado, o grau de hidrogenação dependerá da utilização final da corrente hidrogenada (CHENG et al., 1986).

Cheng et al. (1986) publicaram valores de constantes cinéticas para a hidrogenação de gasolina de pirólise, agrupando os compostos em diolefinas, olefinas e parafinas. Além disso, as reações foram tratadas como irreversíveis, da seguinte forma:



Enfim, Cheng et al. (1986) estimaram as constantes cinéticas assumindo que as reações fossem de pseudo-primeira ordem, ou seja, a concentração de hidrogênio na fase líquida foi assumida como constante.

Authayanun et al. (2008) apresentam uma simulação de um reator de hidrogenação parcial de gasolina de pirólise. Um dos objetivos deste trabalho foi a determinação das constantes de velocidade específicas, assumindo as mesmas considerações feitas por Cheng et al. (1986), exceto que as reações fossem de pseudo-primeira ordem, *i.e.*, a concentração de hidrogênio compôs a equação da velocidade das reações. Além disso, foi adicionado um termo de adsorção à cinética de reação das olefinas, uma vez

que a reação destas é fortemente influenciada pela concentração de diolefinas, como demonstrado recentemente por Zhou et al. (2010).

Rojas e Zeppieri (2014) e Mostoufi et al. (2005) utilizaram praticamente as mesmas premissas apresentadas por Cheng et al. (1986), porém com uma diferença: os compostos insaturados não foram agrupados em diolefinas (pentadieno e ciclopentadieno, por exemplo) ou olefinas (penteno e ciclopenteno). As cinéticas foram específicas para cada composto reagente. Hanika e Lederer (1999) apresentam as reações e os parâmetros cinéticos utilizados por Rojas e Zeppieri (2014) e Mostoufi et al. (2005).

Considerações sobre Propriedades Físicas e Equilíbrio Líquido-Vapor

Como já mencionado na Seção 2.3, modelos de reatores determinísticos contínuos necessitam resolver um sistema de equações diferenciais para obter os resultados de simulação. Nesses modelos, a inserção de equações que descrevam o equilíbrio líquido-vapor (ELV) é trabalhoso. Em TBRs de hidrotreatamento de diesel, segundo Ancheyta (2011), as premissas de (i) fase gasosa em excesso, cuja composição é próxima a de hidrogênio puro, e (ii) de que os compostos em fase líquida não mudam de fase, facilitam os cálculos por essa abordagem.

Nos estudos realizados por Authayanun et al. (2008), Arpornwichanop et al. (2002), Arpornwichanop et al. (2008) e Mostoufi et al. (2005) as propriedades das fases gasosa e líquida foram mantidas constantes ao longo de todo o reator, inclusive a concentração de hidrogênio na fase líquida. A consequência disso é que, nesses trabalhos, os efeitos de aquecimento tanto na taxa da reação quanto nos fenômenos hidrodinâmicos permanecem desconhecidos.

Entretanto, Rojas e Zeppieri (2014), em sua modelagem de um reator de gasolina de pirólise, modelam o ELV através de um *flash* adiabático, utilizando a abordagem $\phi - \phi$, onde uma equação de estado é utilizada para o cálculo de equilíbrio de fases. Isso foi feito porque um dos objetivos do trabalho foi comparar diferentes equações de estado (e seus parâmetros) quanto a solubilidade de hidrogênio em gasolina de pirólise; a base termodinâmica utilizada está no trabalho de Rojas et al. (2014), que é

uma extensão do estudo feito por Zhou et al. (2006).

Hidrodinâmica

Todos os trabalhos encontrados sobre hidrogenação parcial de gasolina de pirólise classificam o reator como um TBR (ARPORNWICHANOP et al., 2002; AUTHAYANUN et al., 2008; MOSTOUFI et al., 2005; ARPORNWICHANOP et al., 2008; ROJAS; ZEPPIERI, 2014).

O trabalho de Rojas e Zeppieri (2014) destaca-se dos demais autores citados por considerar o regime de escoamento do reator como sendo do tipo borbulhamento, ainda que ambas as fases estejam em escoamento descendente. Assim, algumas equações hidrodinâmicas consideradas são diferentes das utilizadas pelos demais trabalhos.

Transferência de Massa

Sobre o fenômeno de transferência de massa do sistema difusão-reação, os autores adotaram posturas conforme as respectivas abordagens cinéticas.

Assim, o grupo de autores que agrupou os compostos em diolefinas, olefinas e parafinas (ARPORNWICHANOP et al., 2002; AUTHAYANUN et al., 2008) e, ainda, que considerou o hidrogênio na cinética da reação, também tratou da difusão deste composto da fase gasosa até a superfície do catalisador.

Em contrapartida, Rojas e Zeppieri (2014) e Mostoufi et al. (2005), por terem utilizado como base o trabalho de Hanika e Lederer (1999) para a cinética das reações, consideraram a fase gasosa em grande excesso e, portanto, negligenciaram a resistência à transferência de massa na fase gasosa. Logo, segundo esses autores, a resistência à transferência de massa mais influente está na fase líquida (interface líquido-sólido).

Abordagens de Modelagem

Os pesquisadores que publicaram trabalhos sobre hidrogenação de gasolina de pirólise, seja a hidrogenação parcial, seja a hidrogenação total, modelaram os reatores utilizando modelos determinísticos contínuos. A diferença entre eles fica a cargo do método numérico aplicado. Vale destacar que no caso de Rojas e Zeppieri (2014), foi elaborado um algoritmo para a resolução do reator, e que ainda utilizou de simulador comercial para o cálculo de ELV.

Não foi encontrado qualquer artigo que utilizasse a modelagem por rede de células para o processo de hidrogenação de gasolina de pirólise.

Capítulo 3

Modelo Desenvolvido

3.1 Descrição do Processo

Como já mencionado no Capítulo 1, o processo modelado neste trabalho utilizou os dados publicados por Rojas e Zeppieri (2014) tais como: composição das correntes de carga, *quench* e produto; dados construtivos do reator; e dados de processo.

Diagrama Esquemático

O reator é composto de dois leitos catalíticos, carregados de forma densa (*dense loading*). No topo de ambos os leitos há catalisador carregado de forma solta (*sock loading*). A carga é composta de gasolina de pirólise, hidrogênio e parte do produto hidrogenado reciclado (diluyente). Este último é parte da corrente líquida oriunda de um vaso de separação, cuja carga é a corrente de saída do reator. Parte da corrente líquida do vaso de separação também funciona como corrente de resfriamento, que é injetada entre os dois leitos catalíticos para controle de temperatura (*quench*). Um diagrama simplificado que ilustra o reator está na Figura 3.1. A Tabela 3.1 apresenta as dimensões do reator.

Catalisador

O catalisador considerado na modelagem contém Pd suportado em alumina (Al_2O_3), de formato esférico. Além desses dados, foi fornecida a informação de volume total

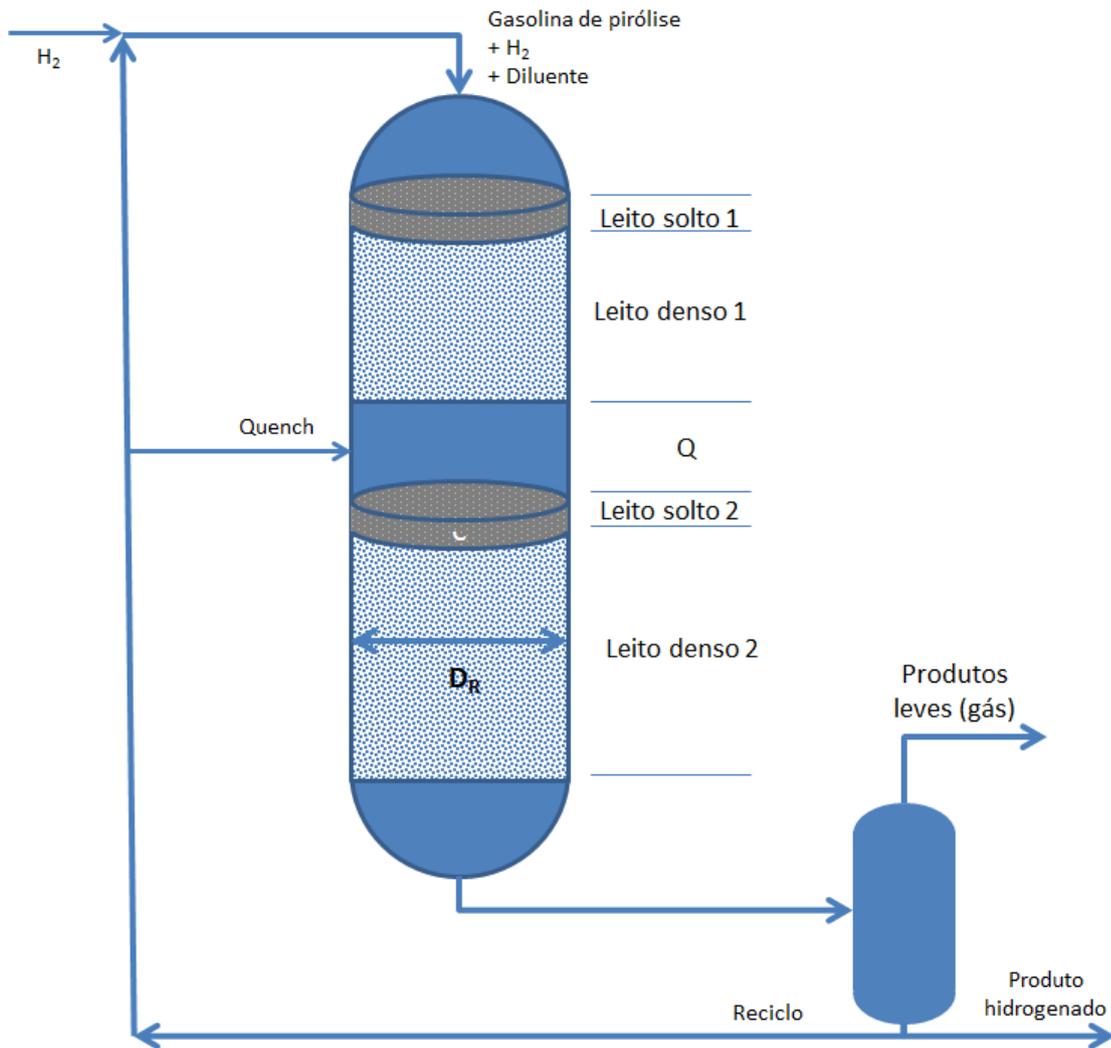


Figura 3.1: Diagrama esquemático do reator (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).

Tabela 3.1: Dados do Reator (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).

Dimensão	Variável	Valor
Diâmetro do Reator	D_R	3,047 m
Comprimento do Leito Solto 1	L_{sl1}	0,13 m
Comprimento do Leito Denso 1	L_{dl1}	2,97 m
Comprimento do Leito Solto 2	L_{sl2}	0,38 m
Comprimento Leito Denso 2	L_{dl2}	2,97 m
Zona de Quench	L_Q	1,55 m

de poros $V_{t_{poros}} = 5,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$. O dado de volume total de poros não é suficiente por si só para calcular a porosidade dos leitos, como é apresentado na Tabela 3.1. Assim, adotou-se a massa específica do Al_2O_3 puro ($\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3940 \text{ kg/m}^3$) para a massa específica da parte sólida das partículas de catalisador.

Porosidade dos Leitos Catalíticos

Antes de determinar a porosidade dos leitos catalíticos, é preciso avaliar a massa específica das partículas (ρ_p). Este parâmetro é estimado em 1244 kg/m^3 pela seguinte equação:

$$\rho_p = \frac{1}{V t_{poros} + \frac{1}{\rho_{Al_2O_3}}} \quad (3.1)$$

A porosidade de cada um dos leitos pode ser calculada como segue:

$$\epsilon_B = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_{Al_2O_3}} \quad (3.2)$$

sendo V_i o volume do leito e ρ_B a massa específica de um leito catalítico logo após o seu carregamento.

Utilizando os dados apresentados na Tabela 3.1, e utilizando os valores de massa específica *bulk* dos leitos ρ_B publicados por Rojas e Zeppieri (2014), chega-se nos valores mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Dados dos Leitos Catalíticos (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).

-	Densidade <i>bulk</i> (kg/m^3)	Porosidade
Leito 1	814	0,346
Leito 2	813	0,347

Visto que o topo dos leitos, carregados de maneira solta, não são partes significativas dos leitos, a porosidade destas seções foi considerada a mesma de carregamento denso para fins de simplificação.

A massa de catalisador contida em cada leito catalítico pode ser expressa, então, por:

$$W = \rho_p A_R L_{dl} (1 - \epsilon_B) \quad (3.3)$$

sendo A_R a área da seção transversal do reator.

Para o Leito 1, a massa foi estimada em $18\,389 \text{ kg}$; para o Leito 2, o valor é de $22\,601 \text{ kg}$.

Composição das Correntes

A composição das correntes de entrada e de *quençh* estão na Tabela 3.3. Para o presente trabalho, utilizou-se apenas os valores da primeira corrida publicados por Rojas e Zeppieri (2014), já que para este caso foram publicados também dados industriais.

As propriedades termodinâmicas dos compostos 28 e 29 não foram encontradas. Assim, eles foram considerados como sendo parte dos compostos 26 e 27, respectivamente.

Tabela 3.3: Composição das correntes de entrada e de *quençh* (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).

Identificador <i>i</i>	Composto	Entrada (% mássica)	Quençh (% mássica)
1	Hidrogênio	0,48	0,08
2	Metano	0,52	0,70
3	Etano	0,12	0,11
4	n-Propano	0,36	0,27
5	n-Butano	0,30	0,24
6	n-Pentano	5,40	5,60
7	trans-2-Penteno	5,30	7,60
8	trans-1,3-Pentadieno	2,50	0,23
9	Ciclopentano	1,50	2,60
10	Ciclopenteno	2,10	3,00
11	Metil-1,3-Ciclopentadieno	1,90	0,21
12	n-Hexano	3,30	3,30
13	Metilciclopentano	1,60	1,70
14	Metilciclopenteno	2,00	2,60
15	1,3-Ciclopentadieno	1,90	0,02
16	Benzeno	28,90	30,10
17	n-Heptano	2,80	2,90
18	Tolueno	16,00	16,30
19	n-Octano	1,30	1,30
20	Etilbenzeno	3,40	5,40
21	Estireno	2,00	0,11
22	Xileno	5,40	5,50
23	n-Nonano	0,66	0,72
24	1-Metil-3-Etilbenzeno	2,90	3,90
25	Metilestireno	1,40	0,31
26	Dihidrociclopentadieno	1,80	3,00
27	Diciclopentadieno	1,80	0,12
28	Metildihidrociclopentadieno	1,50	2,20
29	Metildiciclopentadieno	0,88	0,11

Onde *i* é o número identificador do composto na simulação a ser apresentada.

Considerando a composição da corrente de carga apresentada na Tabela 3.3, a relação entre a vazão de hidrogênio e da carga (combinada com o reciclo) é de $40,97 \text{ Nm}^3 / \text{m}^3$

Condições de operação

As condições de operação consideradas inicialmente estão na Tabela 3.4. No Capítulo 4 há uma discussão sobre a validade de algumas dessas variáveis aqui apresentadas.

Tabela 3.4: Dados do Reator (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).

Dimensão	Variável Discretizada	Valor
Pressão de entrada	P_1	5,03 MPa
Temperatura de entrada	T_1	366,15 K
Vazão mássica de entrada	$F_{w,1}$	$2,477 \times 10^5 \text{ kg/h}$
Pressão da corrente de <i>quench</i>	P_Q	4,6 MPa
Temperatura da corrente de <i>quench</i>	T_Q	326,15 K
Vazão mássica da corrente de <i>quench</i>	$F_{w,Q}$	$2,079 \times 10^4 \text{ kg/h}$

3.2 Hipóteses do Modelo

Antes de apresentar as premissas que nortearam o presente trabalho, vale aqui apresentar, para efeito de comparação, as premissas utilizadas por Rojas e Zeppieri (2014).

1. O reator opera em estado estacionário e adiabaticamente;
2. Gradientes radiais são desprezíveis;
3. Dispersões axiais foram negligenciadas; portanto, assumiu-se o escoamento empistonado para ambas as fases líquida e gasosa;
4. A fase gasosa está em excesso; dessa forma, negligenciou-se a resistência à transferência de massa na fase gasosa;
5. Fator de molhamento, atividade catalítica e densidade do leito uniformes;
6. A transferência de calor entre as fases e no interior das partículas de catalisador foram desprezadas;

7. A entalpia de dissolução de compostos na fase gás, bem como calor de vaporização de líquido foram desprezadas;
8. A região de *quench* é assumida como sendo um tambor *flash*, que atinge o equilíbrio instantaneamente;
9. A corrente de saída do primeiro leito mistura-se instantaneamente com a corrente de *quench*;
10. O reator opera em regime de borbulhamento;
11. Reações reversíveis e isomerizações foram negligenciadas;
12. As reações ocorrem somente na interface líquido-sólido;
13. A desativação catalítica foi desprezada.

Como já mencionado no Capítulo 1, um dos objetivos do presente trabalho é avaliar algumas respostas dinâmicas ao processo proposto. Além disso, a implementação da modelagem foi feita em EMSO, software que avalia respostas dinâmicas por concepção. Assim, convenientemente, a premissa de um reator operando em estado estacionário foi descartada. Permanece, porém, aqui, a premissa de que o equipamento opere de forma adiabática.

A alteração mais importante às premissas adotadas por Rojas e Zeppieri (2014), e que representa um avanço por eles publicado, é a consideração tanto da entalpia de dissolução do hidrogênio na fase líquida quanto da entalpia de vaporização de líquido. Isso foi possível graças à abordagem de modelagem por células, assunto da Seção 3.3.

Portanto, todas as hipóteses do trabalho de Rojas e Zeppieri (2014) foram mantidas, exceto a hipótese 7. Um dos motivos de se manter praticamente inalteradas as premissas adotadas por Rojas e Zeppieri (2014) foi o de realizar comparações entre os dois estudos.

Negligenciar os gradientes e dispersões de calor e massa, tanto radialmente quanto axialmente, é uma recomendação muito comum encontrada na literatura (ANCHEYTA, 2011; RANADE et al., 2011; FROMENT et al., 2011) para simulações cujo

objetivo é prever o comportamento de um TBR, sob o ponto de vista de liberação de calor e conversão das reações. Da mesma forma é a desconsideração da transferência de calor entre as fases.

Como já mencionado no Capítulo 2, Rojas e Zeppieri (2014) utilizaram as reações publicadas por Hanika e Lederer (1999). Isso pode ter motivado os autores a negligenciar a resistência à transferência de massa na fase gasosa.

As premissas assumidas para a região de *quench* são bastante razoáveis, já que normalmente os projetistas de reatores TBR desejam que a corrente oriunda do leito superior se misture rapidamente com a corrente de *quench*, homogeneizando a carga para o segundo leito. Uma mistura inadequada entre as correntes de entrada na região de *quench* pode levar a caminhos preferenciais e regiões de estagnação no leito inferior (ANCHEYTA, 2011).

O regime de operação por borbulhamento foi adotado para que as equações hidrodinâmicas fossem as mesmas utilizadas por Rojas e Zeppieri (2014). Contudo, uma verificação da validade dessa premissa é apresentada no Capítulo 4.

3.3 Modelagem por Rede de Células

Para utilizar a abordagem de modelagem por rede de células, cada leito catalítico foi subdividido em células em seu comprimento, i.e., discretizado em N_{Disc} segmentos de leito. Cada segmento de leito fica identificado por um índice (n). A Figura 3.2 ilustra uma célula de leito de reator. Do ponto de vista reacional, cada célula representará um reator CSTR associado a um tambor de *flash*. Nesse tambor de *flash*, mantém-se a premissa de que o equilíbrio termodinâmico é atingido instantaneamente.

É importante notar que as variáveis que fazem parte das correntes que entram e saem das células na Figura 3.2 (temperatura, pressão, composição, fração vaporizada, fração dos compostos em fase líquida e gasosa, por exemplo) são vetores de dimensão $N_{Disc} + 1$. Ao passo que as variáveis avaliadas internamente em cada célula (massa e energia totais contidas em cada célula, taxa e entalpia das reações, parâmetros hidrodinâmicos, por exemplo) possuem dimensão N_{Disc} .

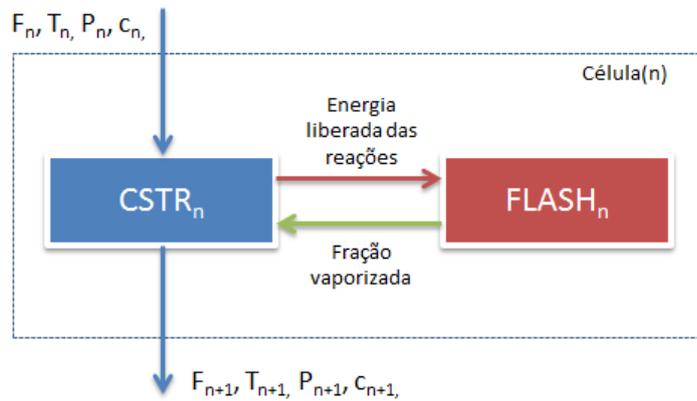


Figura 3.2: Elemento discretizado de reator - célula

Para a região de *quench*, será usado um tambor de *flash*, onde o equilíbrio termodinâmico é também atingido instantaneamente. A Figura 3.3 ilustra a região de *quench*.

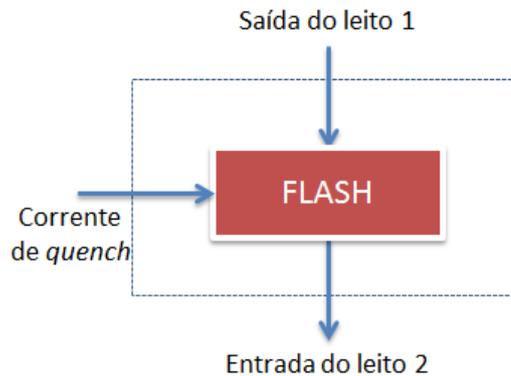


Figura 3.3: Região de quench do reator.

Com esse tipo de abordagem, foi possível considerar os efeitos termodinâmicos ao longo do reator, como também prever a composição das fases líquida e gasosa. As próximas seções apresentam o equacionamento construído.

3.4 Balanços de Massa e Energia

Normalmente, para a modelagem heterogênea de TBR, os autores que utilizam modelos determinísticos contínuos fazem o balanço de massa para todas as fases separada-

mente, i.e., para cada fase é feito o balanço de massa por componente. Desta forma, elimina-se muitos dos termos das equações de balanço a fim simplificar o modelo e facilitar a solução.

Para este trabalho, diante das premissas adotadas, a equação de balanço de massa considera o termo de diferenciação da massa M de cada componente i , em cada célula n , no tempo t :

$$\frac{dM_{i,n}}{dt} = F_n z_{i,n} - F_{n+1} z_{i,n+1} + \sum_{j=1}^{N_{reac}} \nu_{i,j} r_{j,n} \frac{W}{N_{Disc}} \quad (3.4)$$

onde $M_{i,n}$ é a massa do componente i na célula n , j é o número identificador de cada reação, N_{reac} é o número total de reações, $\nu_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j , $r_{j,n}$ é taxa da reação j na célula n , F é a vazão molar total, z é a fração molar global do composto i e W é a massa total de catalisador presente no leito.

Com a Equação 3.4 é possível o estudo de respostas dinâmicas do processo estudado.

De forma similar, o seguinte balanço de energia de forma discretizada foi considerado:

$$\frac{dE_n}{dt} = F_n h_n - F_{n+1} h_{n+1} + \sum_{j=1}^{N_{reac}} \Delta H_j r_{j,n} \frac{W}{N_{Disc}} \quad (3.5)$$

onde E_n representa a energia acumulada na célula n , h é a entalpia da corrente F e ΔH_j o calor envolvido na reação j .

Para a expressão da energia acumulada em cada célula, a seguinte relação foi considerada para o estado estacionário:

$$E_n = M_n h_{n+1} - P_{n+1} V_n \quad (3.6)$$

onde $V_n = AL_{leito} \epsilon_B / N_{Disc}$ é o volume disponível para as fases líquida e gasosa na célula n .

Para avaliação de respostas dinâmicas, a relação entre a energia acumulada em cada célula é a seguinte:

$$E_n = M_n h_{n+1} - P_{n+1} V_n + \frac{W}{N_{Disc}} C_{p,p} T_n \quad (3.7)$$

onde $C_{p,p}$ é a capacidade calorífica do catalisador, 880 J/(kg K).

A Equação 3.6 mostra que, para obtenção dos resultados em estado estacionário, apenas as fases líquida e gasosa interferem na inercia térmica do sistema. Já a Equação 3.7 apresenta a inserção do catalisador na inércia térmica do sistema. A relevância dessa consideração é discutida no Capítulo 4.

As equações 3.4 e 3.5, somadas à corrente F e seu cálculo de ELV, permitem determinar a fração vaporizada, a composição das fases e respectivas propriedades físicas em cada célula n .

É importante notar ainda que, da forma como as Equação 3.4 e Equação 3.5 estão escritas, massa e energia contidas em cada célula são grandezas extensivas.

3.5 Cinética das Reações

As reações de hidrogenação estão mostradas na Tabela 3.5. Os parâmetros cinéticos e entalpias das reações estão listados na Tabela 3.6. Os parâmetros das reações utilizados aqui são os mesmos utilizados por Rojas e Zeppieri (2014) em seus cálculos.

Tabela 3.5: Reações (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).

<i>Identificador</i> j	Reação
1	trans-1,3-Pentadieno + H ₂ → trans-2-Penteno
2	trans-2-Penteno + H ₂ → n-Pentano
3	1,3-Ciclopentadieno + H ₂ → Ciclopenteno
4	Ciclopenteno + H ₂ → Ciclopentano
5	Metil-1,3-Ciclopentadieno + H ₂ → Metilciclopenteno
6	Metilciclopenteno + H ₂ → Metilciclopentano
7	Estireno + H ₂ → Etilbenzeno
8	Metilestireno + H ₂ → 1-Metil-3-Etilbenzeno
9	Diciclopentadieno + H ₂ → Dihidrodiciclopentadieno

Conforme já explicado, o sistema reacional foi considerado como sendo um conjunto de hidrogenações irreversíveis e independentes da concentração de hidrogênio. A constante de pseudo-primeira ordem da reação j na célula n , $k'_{j,n}$, é definida como

Tabela 3.6: Parâmetros cinéticos e entalpias de reação (ROJAS; ZEPPIERI, 2014).

j	k'_j (417 K, 4,3 MPa)(h ⁻¹)	ΔH_j (298 K)(kJ/kmol)	Ea_j (kJ/kmol)
1	5,08	$-1,058 \times 10^5$	24 409
2	0,32	$-1,155 \times 10^5$	35 370
3	12,0	$-1,016 \times 10^5$	14 947
4	0,80	$-1,102 \times 10^5$	24 409
5	5,08	$-1,038 \times 10^5$	24 409
6	0,32	$-1,013 \times 10^5$	35 370
7	8,84	$-1,158 \times 10^5$	14 947
8	5,08	$-1,161 \times 10^5$	24 409
9	5,08	$-1,161 \times 10^5$	14 947

segue:

$$k'_{j,n} = \eta_i k_j C_{H_2}^* \quad (3.8)$$

sendo η o fator de efetividade de intradifusão, k a constante de taxa de reação intrínseca e $C_{H_2}^*$ a concentração de equilíbrio de hidrogênio em fase líquida.

A constante da taxa de reação específica k^* é calculada pela equação de van't Hoff, na $T^{ref} = 417$ K, como segue:

$$k_{j,n}^* = \frac{k'_{j,n}}{\rho_{n+1}^L} \exp \left[\frac{-Ea_j}{R} \left(\frac{1}{T_{n+1}} - \frac{1}{T^{ref}} \right) \right] \quad (3.9)$$

sendo ρ^L a massa específica da fase líquida.

Portanto, a taxa r da reação j na célula n é apresentada da seguinte forma:

$$r_{j,n} = k_{j,n}^* C_{i,n}^S \quad (3.10)$$

onde o vetor C^S representa a concentração das espécies químicas na superfície da fase sólida. Essa concentração é determinada pela transferência de massa líquido-sólido, como está apresentado na Seção 3.7.

Nota-se na equação Equação 3.9 que foram usadas temperatura e massa específica da corrente de saída da célula ($n+1$). Essa opção foi feita de forma a que a premissa de que cada célula é um CSTR (mistura perfeita) é respeitada. De qualquer maneira, para um número grande de células, a utilização das propriedades avaliadas na célula n ou na célula $n+1$ traria pouca diferença aos resultados finais.

3.6 Equilíbrio de Fases

A abordagem termodinâmica utilizada para prever o ELV foi a $\phi_i - \phi_i$, a mesma utilizada por Rojas e Zeppieri (2014), com a EoS de SRK (SOAVE, 1972), e seguindo as recomendações e os parâmetros do trabalho feito por Zhou et al. (2006) para a solubilidade de hidrogênio em gasolina de pirólise. Esta recomendação consiste em utilizar a regra de mistura clássica de van der Waals (WAALS, 1873), com parâmetros de interação binária específicos para cada um dos pares de hidrogênio/hidrocarboneto. Para o caso da regra de mistura escolhida, os parâmetros cruzados a_{ij} estão definidos da seguinte forma (PENG; ROBINSON, 1976; SOAVE, 1972):

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - \delta_{ij}) \quad (3.11)$$

onde o parâmetro de interação binária δ_{ij} sugerido por (GRAY et al., 1985 apud ROJAS et al., 2014) é definido por:

$$\delta_{ij} = 0,0067 + \frac{0,63375S^3}{1 + S^3} \quad (3.12)$$

e

$$S = \frac{T_{c,j} - 50}{1000 - T_{c,j}} \quad (3.13)$$

Para a avaliação do ELV e demais propriedades, foi utilizado o pacote termodinâmico do simulador de processos iiSE (*Industrial Integrated Simulation Environment*). Para tanto, foi criada uma simulação no iiSE, onde foram colocadas as composições da carga e da corrente de *quench*. O EMSO, por sua vez, utiliza a simulação criada em iiSE para os cálculos termodinâmicos, e somente para este fim. Vale aqui explicar que o índice j na Equação 3.13 refere-se especialmente a componente, e não a reação química.

Para finalizar esta seção, vale esclarecer que, da forma como foi implementada no EMSO, a corrente F não só contém a informação de vazão e composição molar (total e por componente), mas também possui uma rotina de cálculo de *flash*, utilizando como variáveis de entrada pressão, temperatura e composição global. Dessa forma, ficam incluídos os efeitos de dissolução de hidrogênio na fase líquida bem como a vaporização da fase líquida.

3.7 Transferência de Massa na Interface Líquido-Sólido

Como a transferência de massa gás-líquido foi desprezada, compete aqui apresentar as equações para determinar a concentração das espécies químicas na superfície das partículas de catalisador, C^S .

A primeira dessas equações é fruto de um balanço de massa, onde a transferência de massa na interface líquido-sólido de um reagente é igual à velocidade com que ele é consumido na reação:

$$k_{i,n}^{LS} a^{LS} (C_{i,n}^L - C_{i,n}^S) = \rho_B \sum_{j=1}^{N_{reac}} \nu_{i,j} r_{j,n} \quad (3.14)$$

sendo C^L a concentração de qualquer espécie química presente na fase líquida e k^{LS} o coeficiente de transferência de massa na interface líquido sólido, calculado para cada reagente.

O parâmetro a^{LS} é a área específica do catalisador é função do diâmetro das partículas d_p de catalisador e da porosidade do leito ϵ_B :

$$a^{LS} = 6 \frac{(1 - \epsilon_B)}{d_p} \quad (3.15)$$

Para determinar k_{LS} , foi utilizada a equação de Hirose et al. (1976) para o número de Sherwood dos componentes em fase líquida (Sh^L):

$$\epsilon_B Sh_{i,n}^L = 0,8 (Re_n^L)^{0,5} (Sc_{i,n}^L)^{1/3} \quad (Re < 200) \quad (3.16)$$

$$\epsilon_B Sh_{i,n}^L = 0,53 (Re_n^L)^{0,58} (Sc_{i,n}^L)^{1/3} \quad (Re > 200) \quad (3.17)$$

sendo que

$$k_{LS,n} = \frac{Sh_{i,n}^L D_i^L}{d_p} \quad (3.18)$$

$$Sc_{i,n}^L = \frac{\mu_n^L}{\rho_{n+1}^L D_{i,n}^L} \quad (3.19)$$

Re^L é o número de Reynolds da fase líquida, Sc é o número de Schmidt, D_i^L é difusividade molecular do composto i na fase líquida e μ^L é viscosidade da fase líquida.

3.8 Parâmetros Hidrodinâmicos

Essa seção tem por objetivo apresentar as principais equações utilizadas no cálculo de parâmetros hidrodinâmicos.

Para o cálculo da perda de carga, Rojas e Zeppieri (2014) utilizaram uma equação do tipo Ergun (ERGUN, 1952 apud HOLUB et al., 1993), com correções e constantes propostas por Benkrid et al. (1997). Essa equação é válida para regimes de alta interação (borbulhamento, conforme a premissa adotada). Para o presente trabalho, portanto, adotou-se a mesma equação, que é mostrada a seguir na forma discretizada:

$$\frac{\Delta P_n}{L/N_{Disc}} = \frac{1}{\epsilon_B^3} \left(\frac{\frac{u_n^G}{u_n^L} + 1}{0,49 \frac{u_n^G}{u_n^L} + 1} \right) \left[\frac{150}{36} \left(\frac{6(1 - \epsilon_B)}{d_P} + \frac{4}{D_R} \right)^2 \mu_n^L u_n^L + \frac{1,75}{6} \left(\frac{6(1 - \epsilon_B)}{d_P} + \frac{4}{D_R} \right) \rho_n^L (u_n^L)^2 \right] \quad (3.20)$$

onde u é a velocidade da fase e L_n é dado por L/N_{Disc} de cada leito.

Visto que a pressão de operação do reator é muito acima da pressão atmosféricas, a equação usada para estimar a retenção de líquido ϵ^L foi a proposta por Larachi et al. (1991), que é uma dentre outras equações levantadas para sistemas de alta pressão (ANCHEYTA, 2011).

$$\log \left(1 - \frac{\epsilon_n^L}{\epsilon_B} \right) = - \frac{1,22 (We_n^L)^{0,15}}{(Re_n^L)^{0,20} (X_n^G)^{0,15}} \quad (3.21)$$

onde We é o número de Webber e X^G é o número de Lockhart-Martinelli para a fase gás. Ambos são definidos a seguir.

$$We_n^L = \frac{(u_n^L)^2 d_p \rho_n^L}{\sigma_n^L} \quad (3.22)$$

$$X_n^G = \frac{u_n^G}{u_n^L} \sqrt{\frac{\rho^L}{\rho^G}} \quad (3.23)$$

sendo que σ^L é a tensão superficial da fase líquida.

Para verificar a premissa de que o molhamento do catalisador é completo ($\eta_{CE} = 1$), será utilizada a equação proposta por Al-Dahhan e Duduković (1995) para sistemas

de alta pressão, como segue:

$$\eta_{CE,n} = 1,104(Re_n^L)^{1/3} \left[\frac{1 + [(\Delta P_n/L_n)/(\rho_n^L g)]}{Ga_n^L} \right] \quad (3.24)$$

sendo Ga o número de Galileu e g a aceleração da gravidade.

O número Peclet (neste caso, Bo) é o parâmetro utilizado na literatura para verificar se na modelagem do reator o fenômeno de dispersão axial é relevante ou não.

$$Bo_n^L = \frac{L_n}{d_p} 2,3(Re_n^L)^{0,33}(Ga_n^L)^{-0,19} \quad (3.25)$$

A Equação 3.25 apresenta a correlação para o número de Peclet utilizada neste trabalho, e que foi proposta por Cassanello et al. (1992).

3.9 Implementação do Modelo

Para a implementação do modelo foram usados dois softwares: iiSE e EMSO.

iiSE

O iiSE é uma ferramenta de simulação desenvolvida pela empresa VRTech para a simulação de processos químicos e petroquímicos. iiSE possibilita a montagem das simulações de maneira gráfica e também permite a comunicação com o Microsoft Excel. Há também a possibilidade de exportar os resultados de alguns equipamentos no formato .mso para serem usados no simulador EMSO.

Como já explicado na Seção 3.6, o iiSE serviu como uma ferramenta para o cálculo de ELV das correntes F , dados T_n , P_n e composição. Nele não foram implementadas quaisquer equações de balanço ou correlações; ele apenas é chamado pelo EMSO para solucionar os cálculos de *flash* necessários.

Ao pacote termodinâmico do iiSE foram adicionadas as constantes da equação de SRK levantadas por Zhou et al. (2006) para a solubilidade de hidrogênio em gasolina de pirólise.

EMSO

O simulador EMSO é uma ferramenta para modelagem, simulação e otimização de sistemas, com foco principal em respostas dinâmicas. O EMSO realiza a verificação da consistência das unidades de medida, da resolubilidade do sistema de equações e das condições iniciais. As três entidades principais dessa linguagem de modelagem são: modelos (`Model`), equipamentos (`Device`) e fluxograma (`FlowSheet`) (SOARES; SECCHI, 2003).

`Models` são descrições matemáticas de um tipo de equipamento (bomba, reator, corrente de fluxo); um *equipamento* é uma instância de um *modelo*; e o *fluxograma* representa o processo a ser analisado, que é composto por um conjunto de *equipamentos* (SOARES; SECCHI, 2003).

O EMSO já possui uma biblioteca de modelos prontos para o uso (`EML - EMSO Model Library`). Para a solução do presente trabalho, dois modelos extras foram criados.

O primeiro modelo representa as correntes de fluxo que entram e saem de cada célula, incluindo o cálculo de *flash*. Esse modelo foi chamado de `streamTP` e baseou-se nos modelos já criados para corrente na `EML`, com a peculiaridade de receber como parâmetros de entrada temperatura, pressão e composição. O código do modelo `streamTP` está no Apêndice A.

O segundo modelo (Apêndice B) foi o de um reator de leito fixo. Nele é possível utilizar tanto fluxo monofásico quanto fluxo bifásico. Esse modelo contém a declaração das principais variáveis, além das principais equações (balanços de massa e energia, por exemplo).

Por fim, para unir todos os modelos e inserir equações e variáveis específicas para a finalidade do presente trabalho, foi criado o fluxograma do processo, que está disponível no Apêndice C.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Avaliações Preliminares

Consistência dos Dados de Literatura

Após a implementação da metodologia descrita no Capítulo 3, os resultados encontrados foram significativamente diferentes daqueles apresentados por Rojas e Zeppieri (2014). A Figura 4.1, por exemplo, compara o perfil de temperatura dos leitos reais (de planta) com os resultados da simulação implementada por Rojas e Zeppieri (2014) e com os resultados do trabalho aqui apresentado.

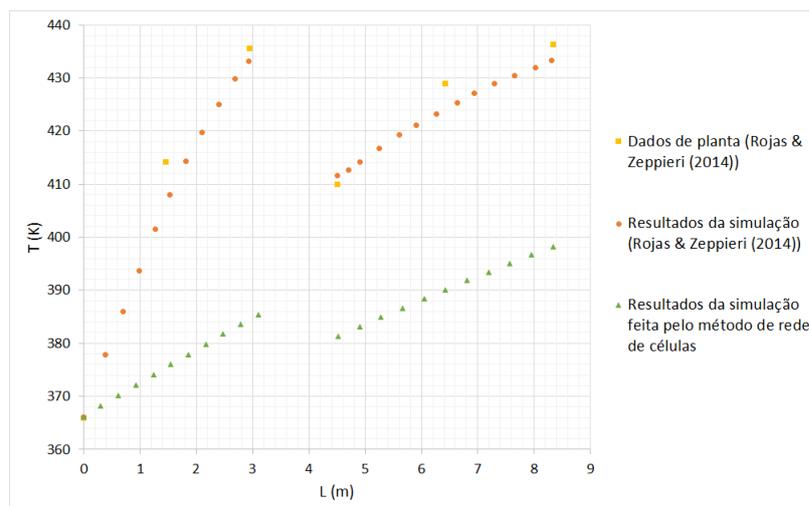


Figura 4.1: Perfil de temperatura dos leitos.

Algumas questões precisam ser destacadas da Figura 4.1. A primeira delas

refere-se ao resfriamento na região zona de *quen*ch. O dado de planta apresenta um resfriamento de 25,7 K entre os leitos catalíticos; a simulação de Rojas e Zeppieri (2014) apresenta resfriamento de 21,6 K para a região; e o valor encontrado no presente trabalho foi de 4,1 K. Essa situação torna-se mais enigmática ao se constatar que o balanço de energia proposto por Rojas e Zeppieri (2014) para a região de *quen*ch é ainda mais simplificado que o proposto neste estudo.

Uma análise do valor de LHSV (*Liquid Hourly Space Velocity*) foi feita na tentativa de trazer um esclarecimento às discrepâncias encontradas. O parâmetro LHSV pode ser definido como:

$$\text{LHSV} = F_{vol}^L / V_R \quad (4.1)$$

onde F_v^L é a vazão volumétrica em m^3/h de líquido e V_R é o volume total do reator (somados os dois leitos).

A Tabela 4.1 mostra alguns valores encontrados na literatura para LHSV, incluindo o trabalho de Rojas e Zeppieri (2014). Os valores de vazão de líquido nesta tabela referem-se à carga combinada e reciclo, se houver.

Tabela 4.1: Comparação entre valores de LHSV calculados com base em dados publicados na literatura.

Autor	F_v^L (m^3/h)	V_R (m^3)	LHSV (1/h)
Arpornwichanop et al. (2008)	69	60	1,14
Mederos e Ancheyta (2007)	165	62	2,66
Rojas e Zeppieri (2014)	347	48	7,28

Comparativamente fica claro que o valor de LHSV do trabalho de Rojas e Zeppieri (2014) está uma ordem de grandeza acima dos valores comumente empregados nos projetos de reatores TBR. Infelizmente, as tentativas de contato com os autores do trabalho de Rojas e Zeppieri (2014) não lograram êxito até o momento. Sendo assim, não foi possível realizar a verificação dos valores por eles publicados.

Sendo assim, foi necessário ajustar o valor da vazão de alimentação de gasolina de pirólise para que os dados apresentassem coerência. O critério utilizado foi o grau de resfriamento que ocorre na região de *quen*ch. De maneira mais direta, a vazão da carga combinada (hidrogênio + *pygas* + diluente) foi modificada para que a diferença

de temperatura entre a saída do primeiro leito e entrada do segundo fossem semelhantes aos dados de planta e, também, aos demais dados calculados por Rojas e Zeppieri (2014). Em outras palavras, a vazão de carga do reator foi modificada (a menor) para ficar compatível com o valor da corrente de *quench*, adequando o grau de resfriamento na região de *quench* do reator.

Após várias tentativas, o valor de $F_{w,1}$ foi alterado para $2,079 \times 10^4$ kg/h. Com essa nova vazão, tanto o resfriamento da região de *quench* quando a exotermia dos leitos tornaram-se aderentes aos dados de planta e de literatura, como será mostrado na Seção 4.2.

A Tabela 4.2 repete os valores da Tabela 4.1, mas agora com a inclusão do valor de LHSV após o ajuste da vazão de carga do reator.

Tabela 4.2: Comparação entre LHSVs publicadas.

Autor	F_v^L (m ³ /h)	V_R (m ³)	LHSV (1/h)
Arpornwichanop et al. (2008)	69	60	1,14
Mederos e Ancheyta (2007)	165	62	2,66
Rojas e Zeppieri (2014)	347	18	7,28
Dados ajustados	76	48	1,59

Determinação do Valor de N_{Disc}

Nesta seção será apresentada a maneira como foi escolhido o valor ideal de N_{Disc} . O valor escolhido foi utilizado em todas as simulações doravante apresentadas.

A maneira mais simples (e talvez a mais adequada) de se determinar o número de células é simular o reator com diferentes valores de N_{Disc} e, então, verificar os resultados de algumas variáveis chave. Duas variáveis foram escolhidas: temperatura e fração molar global de hidrogênio.

A Figura 4.2 mostra o perfil de temperatura do leito superior, para diferentes valores de N_{Disc} . Percebe-se que, entre $N_{Disc} = 4$ e $N_{Disc} = 8$ ainda há alguma diferença no comportamento do perfil de temperatura. Contudo, é imperceptível a diferença

entre os perfis resultantes de $N_{Disc} = 8$ e $N_{Disc} = 16$.

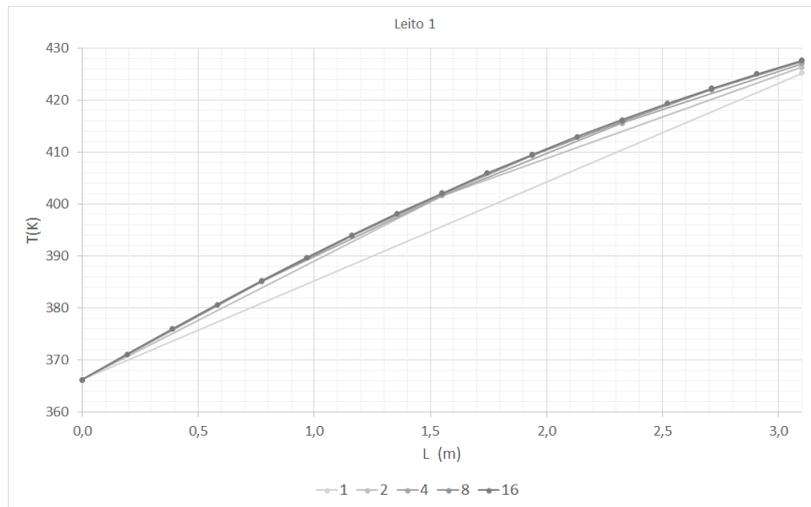


Figura 4.2: Avaliação de N_{Disc} pelo perfil de temperatura.

Observando o perfil da fração molar global de hidrogênio de diferentes valores de N_{Disc} (também para o leito superior), é ainda menos relevante a diferença entre $N_{Disc} = 4$ e $N_{Disc} = 8$, como mostra a Figura 4.3.

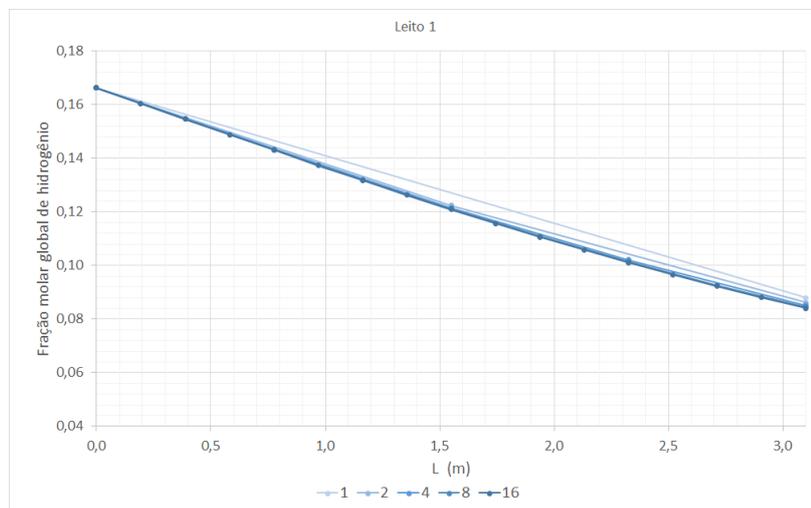


Figura 4.3: Avaliação de N_{Disc} pela fração molar total de hidrogênio.

Assim, discretizar cada leito catalítico em 8 células pareceria uma escolha razoável e suficiente para o objetivo deste trabalho. Entretanto, para garantir a representação dos leitos como contínuos, foi utilizado um valor um pouco maior, $N_{Disc} = 10$. Esta escolha faz com que o modelo apresente um total de 9299 variáveis.

Mesmo não considerando a perda de carga nos resultados finais, as equações necessárias para os cálculos dela foram mantidas. Além disso, algumas das equações hidrodinâmicas influenciam em parâmetros de transferência de massa, que influenciam na taxa da reação (C_s). Outras referem-se a avaliação do padrão de escoamento. Dentro das 9299, portanto, estão todas as equações, mesmo as menos relevantes para os resultados.

Avaliação da Perda de Carga

A equação da perda de carga quando implementada no modelo do reator causou alguns problemas de convergência. Assim, optou-se primeiramente por avaliar a importância da perda de carga, e se ela alteraria muito o perfil de pressão a ponto de impactar no cálculo das propriedades das fases e do ELV.

Foi feita, portanto, uma simulação inicial que estimou a perda de carga, mas sem alterar o perfil de pressão (pressão constante ao longo do reator). A perda de carga estimada para os leitos está na Tabela 4.3. Por esses valores, percebe-se que a pressão ao longo dos leitos permanece praticamente inalterada. Sendo assim, o reator foi simulado desprezando-se a perda de carga.

Tabela 4.3: Avaliação da perda de carga dos leitos.

	$\Delta P/L$ (atm/m)	Pressão de entrada (atm)	Pressão de saída (atm)
Leito 1	$3,4 \times 10^{-3}$	49,64	49,63
Leito 2	$3,7 \times 10^{-3}$	49,63	49,61

Um valor tão baixo assim de perda de carga não é o comumente encontrado na indústria. Porém, a equação utilizada por Rojas e Zeppieri (2014) e aqui neste trabalho pode não ser a mais adequada, já que houve uma alteração da vazão de carga do reator. Está mostrado na Seção 4.2 que o regime de escoamento do reator se altera de regime de bolha (alta interação), considerado por Rojas e Zeppieri (2014), para regime de escoamento gotejante (baixa interação). Assim sendo, a equação para avaliação da perda de carga no reator deveria ter sido outra mais adequada às características do sistema.

4.2 Estado Estacionário

Perfil de Temperatura

A Figura 4.4 mostra o perfil de temperatura dos leitos calculado pela modelagem aqui proposta, além daquele calculado por Rojas e Zeppieri (2014) e pelos dados de planta por eles publicados.

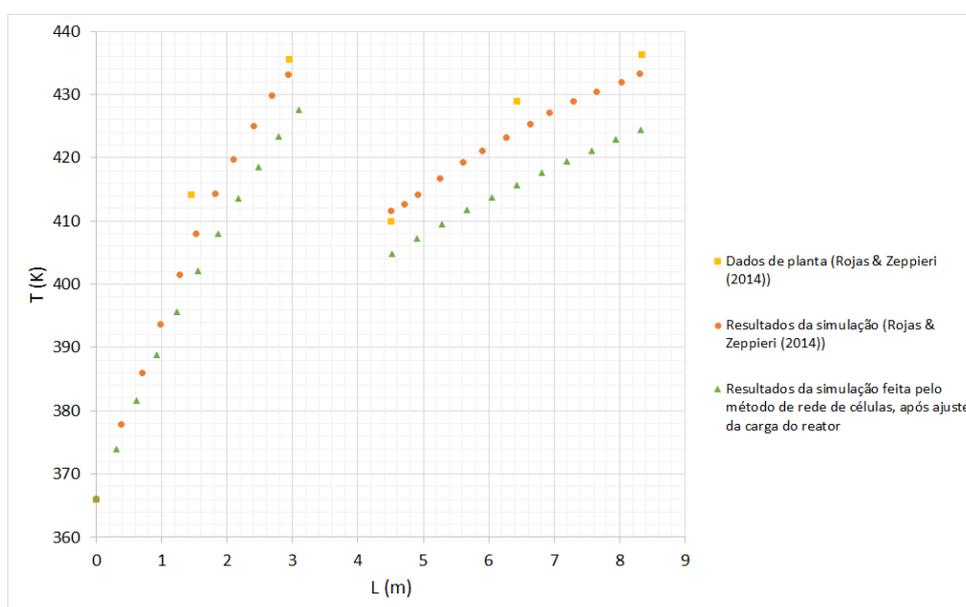


Figura 4.4: Perfil de temperatura dos leitos após ajuste na vazão de carga.

É possível perceber pela Figura 4.4 que, mesmo após o ajuste da vazão de carga, a modelagem aqui desenvolvida apresenta exotermia nos leitos inferior aos dados de planta. Observando os valores de entalpias de reação usados por Rojas e Zeppieri (2014), eles apresentam-se inferiores aos valores publicados por Skála e Hanika (2003) (hidrogenação do ciclopentadieno) e Nijhuis et al. (2003) (hidrogenação de gasolina de pirólise).

Sendo assim, foi feito um ajuste de 10% no valor das entalpias de reação. Dessa forma, o perfil de temperatura torna-se semelhante aos dados de planta publicados por Rojas e Zeppieri (2014). A Figura 4.5 repete os valores de temperatura ao longo do reator (dados calculados e de planta, e apresenta o perfil de temperatura calculado

aqui após os ajustes citados.

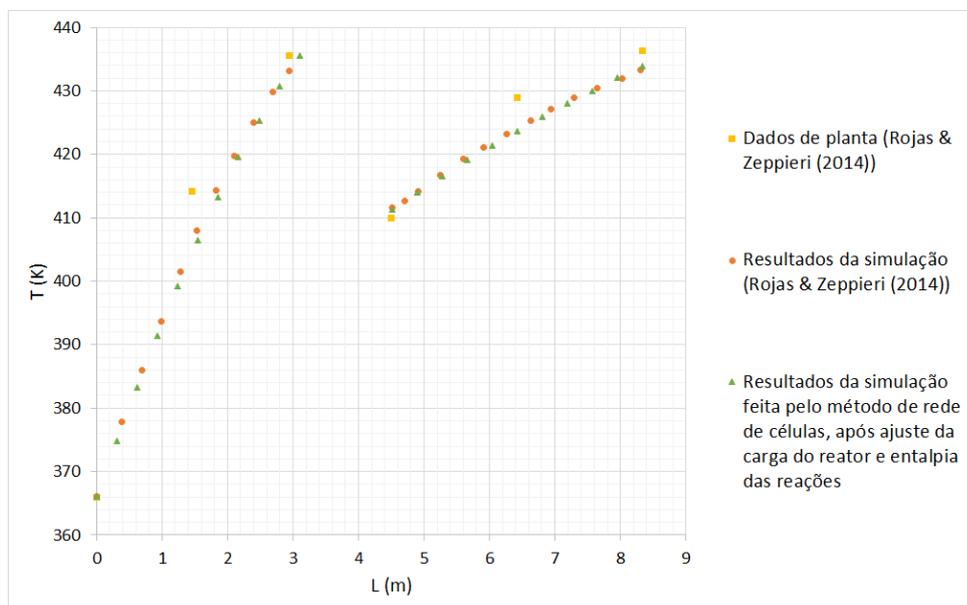


Figura 4.5: Perfil de temperatura dos leitos após ajustes.

Sendo o perfil de temperatura obtido neste trabalho semelhante tanto aos dados de planta quanto aos valores calculados por Rojas e Zeppieri (2014), é possível apresentar os demais resultados e efetuar mais comparações.

Composição da Corrente Efluente do Reator

Rojas e Zeppieri (2014) divulgaram a composição do efluente do reator agrupando alguns compostos. Assim sendo, foi implementado o mesmo agrupamento para fins de comparação, como mostra a Tabela 4.4. Pela comparação entre os dados composicionais do efluente do reator, corrobora-se a opção de se alterar a vazão de alimentação.

ELV

Como está mencionado no Capítulo 3, a fração de vapor em cada célula n é determinada por um cálculo de *flash*, implementado no modelo `streamTP`, detalhado no Apêndice A. A Figura 4.6 mostra o perfil da fração de vapor (base molar) ao longo do reator.

Tabela 4.4: Composição do Efluente do Reator em Fração Molar.

Compostos	Dados de Planta	Rojas e Zeppieri (2014)	Este Trabalho
Hidrogênio	0,06	0,05	0,04
C1-C4 não reativos	0,05	0,04	0,04
C6-C9 não reativos	0,06	0,07	0,06
Benzeno-Tolueno-Xileno	0,48	0,47	0,48
Dienos C5-C6	0,00	0,00	0,00
Olefinas C5-C6	0,14	0,15	0,14
Parafinas C5-C6	0,10	0,12	0,14
Estirenos	0,00	0,00	0,00
Aromáticos reativos	0,06	0,07	0,07
Diciclodienos	0,00	0,00	0,00
Diciclodienos hidrogenados	0,03	0,03	0,03

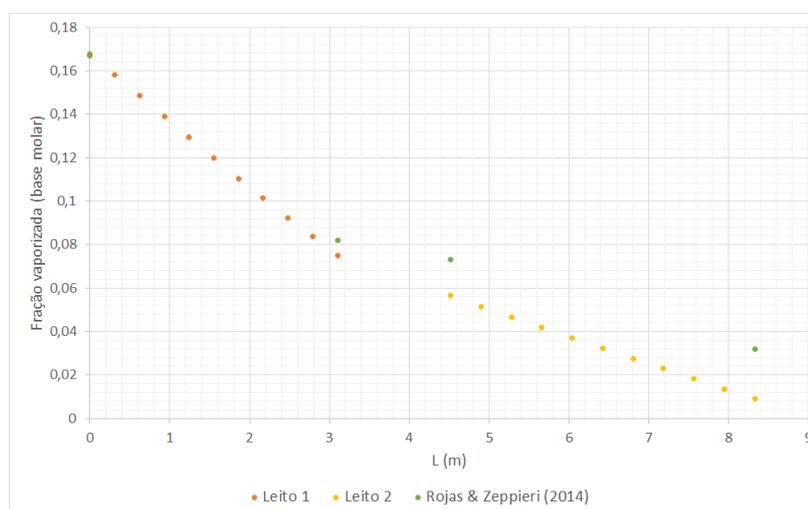


Figura 4.6: Perfil de fração vaporizada.

É possível perceber pela Figura 4.6 que a fração vaporizada na entrada do primeiro leito calculada neste trabalho é muito próxima daquela calculada por Rojas e Zeppieri (2014). Já para o segundo leito, há uma diferença próxima a 20% entre os dois conjuntos de resultados.

Duas questões entre o presente trabalho e o publicado por Rojas e Zeppieri (2014) podem justificar essa diferença. A primeira delas é a questão da perda de carga. Neste trabalho, como explicado na Figura 4.1, a perda de carga fora desprezada. Visto que Rojas e Zeppieri (2014) não publicaram o valor da perda de carga encontrada nos leitos catalíticos, não é possível avaliar se há ou não uma influência da perda de carga na fração vaporizada. Há ainda outra diferença: o parâmetro de interação binária δ_{ij} foi

calculada por Rojas e Zeppieri (2014) utilizando a base de dados do software comercial PRO/II 9.0. Ainda, a regra de mistura por eles apontada como a de melhor resultado (e, entende-se como sendo a que foi utilizada para gerar os resultados publicados) foi a de PA-RESimSci (SimSci-Esscor. PRO/II 9.0 Component and Thermophysical Properties Reference Manual (2010)).

Comportamento do Hidrogênio

Uma das premissas adotadas aqui, e que é oriunda do trabalho de Rojas e Zeppieri (2014), é que a concentração de hidrogênio na fase líquida é aproximadamente constante ao longo do reator. Por essa razão, outra premissa também foi considerada, a de que as reações podem ser consideradas como de pseudo-primeira ordem, desprezando a concentração de hidrogênio.

A Figura 4.7 mostra que a fração molar de hidrogênio em fase líquida aumenta ao longo do reator. Esse aumento é explicado pelo aumento da temperatura ao longo dos leitos, provocado pela liberação de calor das reações de hidrogenação. A Figura 4.8 apresenta os mesmos resultados de fração molar de hidrogênio na fase líquida apresentados na Figura 4.7, mas desta vez referente à temperatura de cada célula dos leitos do reator (relembrando que cada célula n tem uma temperatura e um comprimento atrelado a ela).

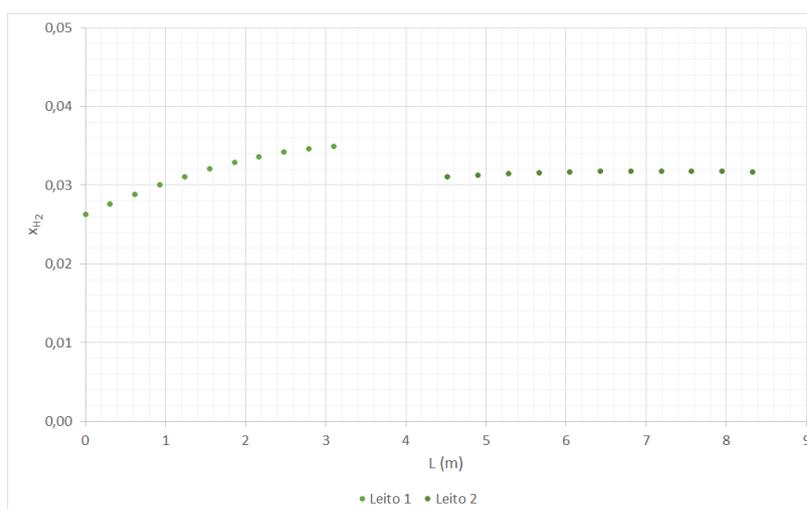


Figura 4.7: Perfil de fração molar de hidrogênio em fase líquida.

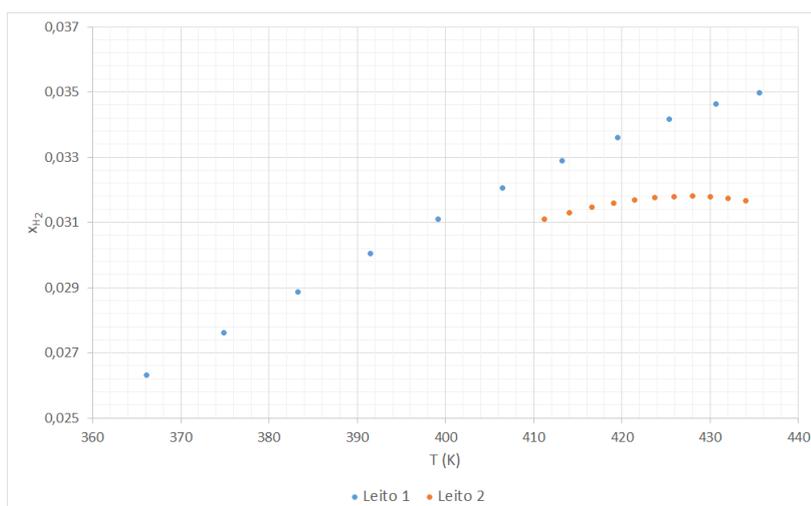


Figura 4.8: Fração molar de hidrogênio em fase líquida *vs.* da temperatura.

A Figura 4.9 mostra o comportamento da fração molar de hidrogênio na fase gasosa. Por ser consumido conforme as reações avançam ao longo dos leitos catalíticos, o hidrogênio tende a diminuir de concentração na fase gasosa ao longo do reator, como já era esperado.

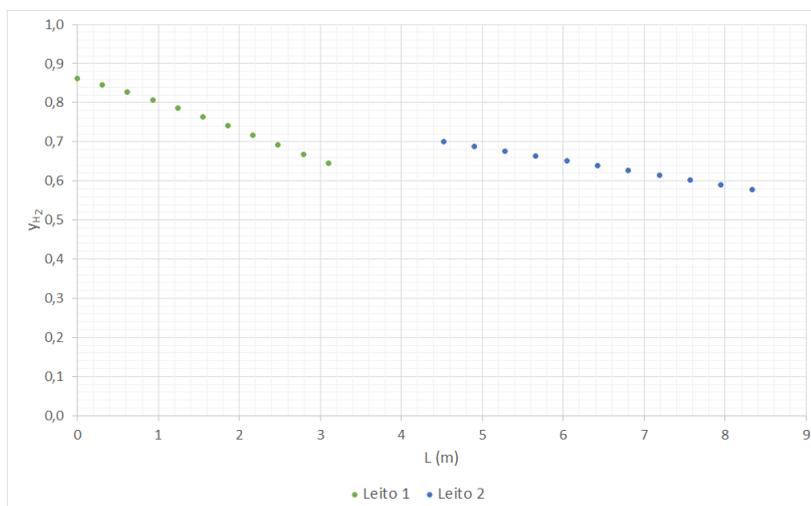


Figura 4.9: Perfil de fração de hidrogênio em fase gasosa.

Propriedades Termodinâmicas

A Tabela 4.5 apresenta os valores de algumas propriedades termodinâmicas calculadas neste trabalho.

Tabela 4.5: Propriedades Termodinâmicas.

Propriedade	Entrada Leito 1	Saída Leito 1	Entrada Leito 2	Saída Leito 2
MW^L (kg/kmol)	82,4	81,5	81,7	81,1
MW^G (kg/kmol)	7,0	20,8	13,6	21,7
ρ^L (kg/m ³)	728,7	621,3	659,1	619,0
ρ^G (kg/m ³)	11,4	29,4	22,0	31,0

Conforme já esperado, o resultado da simulação mostra que a densidade do líquido diminui ao longo do primeiro leito catalítico (conforme há aumento de temperatura), aumenta na região de *quench* (devido à injeção de líquido frio), e volta a diminuir ao longo do segundo leito. A densidade da fase gasosa tem o comportamento inverso, já que mesmo com o aumento da temperatura, a densidade da fase gasosa aumenta a medida que sua massa molar aumenta.

Mudança mais relevante sofre a massa molar da fase gasosa, que aumenta ao longo do primeiro e segundo leitos, diminuindo na zona de *quench*. Esse comportamento é reflexo tanto da diminuição da concentração de hidrogênio na fase gasosa, que tende a diluir-se mais facilmente em fase líquida conforme a temperatura aumenta, quanto da evaporação de compostos leves conforme o fluxo aquece ao longo do leito catalítico.

A massa molar do líquido tende a permanecer constante ao longo de todo o reator, mostrando que o aumento da concentração de hidrogênio não é relevante para alterar significativamente essa propriedade.

Propriedades Hidrodinâmicas

A Tabela 4.6 mostra o resultado de algumas propriedades hidrodinâmicas e números adimensionais utilizados nos cálculos de transferência de massa e perda de carga.

É preciso informar aqui que os valores de μ^L e μ^G apresentados na Tabela 4.6 foram calculadas por rotinas internas do simulador iiSE; os demais parâmetros foram calculados por equações apresentadas na Capítulo 3. Ademais, o comportamento da viscosidade das fases foi como o esperado, ou seja, a viscosidade da fase líquida di-

Tabela 4.6: Propriedades Hidrodinâmicas.

Propriedade	Entrada Leito 1	Saída Leito 1	Entrada Leito 2	Saída Leito 2
u^L (m/s)	$3,2 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$
u^G (m/s)	$3,3 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$0,5 \times 10^{-3}$
μ^L (cP)	0,128	0,103	0,130	0,121
μ^G (cP)	0,012	0,013	0,012	0,013
Re^L	54,4	67,6	72,1	78,0
Re^G	10,6	10,1	7,6	3,0
Ga^L	$8,6 \times 10^6$	$10,4 \times 10^6$	$7,0 \times 10^6$	$7,4 \times 10^6$
We^L	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$5,2 \times 10^{-3}$
X^G	7,8	2,3	1,8	0,5
Pe^L	428	443	600	609

minui com o aumento da temperatura, e a viscosidade da fase gasosa aumenta com o mesmo aumento (considerando que a pressão ao longo do reator é constante).

Um resultado que chama a atenção na Tabela 4.6 refere-se à velocidade de escoamento das fases e, conseqüentemente, ao número de Reynolds delas. A velocidade da fase líquida divulgada por Rojas e Zeppieri (2014), por exemplo, esteve entre $1,2 \times 10^{-2}$ m/s e $1,5 \times 10^{-2}$ m/s, o que é cerca de cinco vezes maior do que os valores encontrados neste trabalho. Aqui, portanto, fica clara a divergência da vazão de carga do reator utilizada neste trabalho e no trabalho original.

Os números de Ga^L e We^L foram usados para o cálculo de η_{CE} e ϵ^L , respectivamente. Esses parâmetros estão apresentados nas seções a seguir.

Retenção Total de Líquido ϵ^L

A Figura 4.10 mostra o perfil da retenção de líquido total ϵ^L ao longo dos leitos. Considerando que, ao longo do leito, a fração vaporizada diminui (Tabela 4.2), é coerente que a retenção de líquido aumente. Do primeiro leito para o segundo leito há um aumento da retenção de líquido, que é fruto do aumento da vazão de líquido dentro do reator causado pela injeção da corrente líquida de *quench*.

Como explicado no Capítulo 3, a variável ϵ^L possui como dimensão o valor de N_{Disc} .

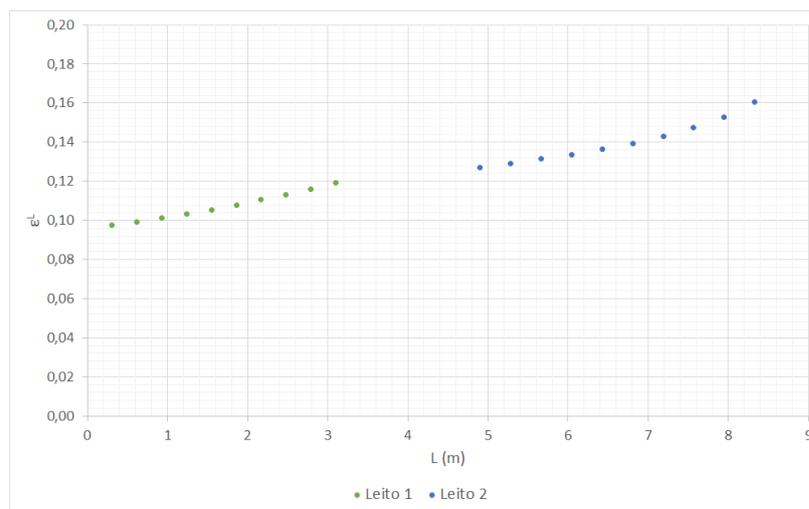


Figura 4.10: Perfil de ϵ^L .

Os valores ϵ^L encontrados por Rojas e Zeppieri (2014) foram de 0,14 e 0,17 para a entrada do Leito 1 e saída do Leito 2, respectivamente. A diferença entre os resultados pode ser explicada pela incerteza quanto à vazão de carga no reator, que neste trabalho precisou ser modificada por motivos já explicados. Contudo, a diferença entre os trabalhos não é tão significativa assim, sendo ambos aderentes aos resultados encontrados em literatura (ANCHEYTA, 2011).

Eficiência de Molhamento

A eficiência de molhamento η_{CE} para reator aqui estudado foi estimada em 0,71 –0,76 para o Leito 1 e 0,81 –0,83 para o Leito 2. Em seu trabalho, Rojas e Zeppieri (2014) encontraram valores maiores do que 1,0 para o parâmetro η_{CE} .

Este é mais um caso onde a incerteza quanto à vazão de carga do reator impossibilita uma análise comparativa mais acurada. De qualquer forma, vale a observação de que, por possuir uma vazão de líquido maior devido à injeção da corrente de *quench*, o segundo leito do reator apresenta eficiência de molhamento maior do que o primeiro, como já era esperado.

Escoamento - Classificação

Segundo Sie e Krishna (1998), o regime de escoamento gotejante é definido principalmente pelas velocidades superficiais das fases gás e líquida. Neste trabalho há uma figura em que, de acordo com as velocidades superficiais das fases líquida e gasosa (em m/s), é possível verificar o tipo de escoamento no qual o reator opera. Segundo essa figura, o reator estudado neste trabalho enquadra-se como um reator de leito gotejante.

Saroha e Nigam (1996) publicaram um mapa mais elaborado que classifica o escoamento dos reatores trifásicos de leito fixo. De acordo com esse mapa, o reator objeto deste estudo é classificado com escoamento tipo leito gotejante, como mostra a figura a seguir:

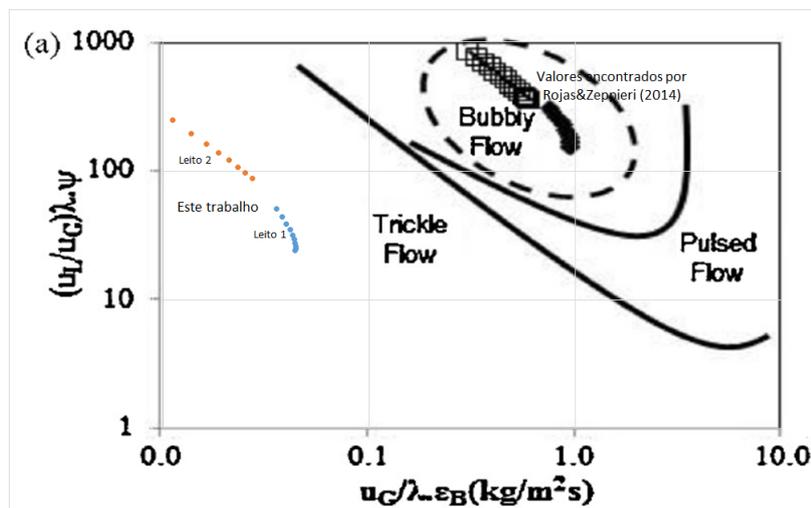


Figura 4.11: Verificação do perfil de escoamento (extraído de Rojas e Zeppieri (2014))

Assim, o tipo de escoamento encontrado aqui para o reator é contrário à premissa adotada de escoamento por borbulhamento, sugerido por Rojas e Zeppieri (2014). É preciso lembrar que este trabalho preocupou-se em manter ao máximo as premissas e valores publicados por Rojas e Zeppieri (2014). Contudo, a premissa adotada para o tipo de escoamento (borbulhamento), que influencia na escolha das equações hidrodinâmicas, deveria ser revista e outras equações hidrodinâmicas deveriam ter sido utilizadas no lugar das atuais.

Transferência de Massa - Interface Líquido-Sólido

Como assumido nas premissas deste trabalho, a transferência de massa entre as fases gasosa e líquida foi desprezada, ficando então a composição *bulk* destas fases definida pelo ELV.

Já a composição dos reagentes e produtos na superfície do catalisador (C^S) foi considerada distinta da composição *bulk* da fase líquida C^L . A Tabela 4.7 mostra as concentrações dos compostos na fase líquida (*bulk*) e na superfície do catalisador para a entrada e a saída do Leito 1. De acordo com os resultados, fica evidente que a diferença dos valores de C^S e C^L para cada um dos compostos é mínima.

Assim, a taxa da reação poderia muito bem ser calculada com a composição *bulk* da fase líquida C^L , desprezando-se a transferência de massa na interface líquido-sólido.

4.3 Respostas Dinâmicas

O modelo desenvolvido neste trabalho é próprio para estudos e avaliações de respostas dinâmicas. Três avaliações de respostas dinâmicas foram feitas, a saber:

1. Resposta a um degrau na temperatura da carga, de 366 K para 300 K - Avaliação da importância da inércia térmica do catalisador;
2. Resposta a um degrau na vazão da corrente de quench, de 20 790 kg/h para 10 790 kg/h; e
3. Resposta a um degrau na vazão da corrente de quench, de 20 790 kg/h para 30 790 kg/h.

As seções a seguir apresentam uma breve discussão para cada um dos casos mencionados.

Tabela 4.7: Concentrações C_i^L e C_i^S para o Leito 1.

Composto	C_1^L	C_1^S	C_{11}^L	C_{11}^S
Hidrogênio	0,2397	0,2367	0,2656	0,2644
Metano	0,1002	0,1002	0,1304	0,1304
Etano	0,0210	0,0210	0,0208	0,0208
n-Propano	0,0511	0,0511	0,0468	0,0468
n-Butano	0,0352	0,0352	0,0312	0,0312
n-Pentano	0,5327	0,5328	0,5070	0,5073
trans-2-Penteno	0,5512	0,5519	0,5876	0,5879
trans-1,3-Pentadieno	0,2455	0,2447	0,0739	0,0734
Ciclopentano	0,1557	0,1559	0,1911	0,1914
Ciclopenteno	0,2539	0,2554	0,3054	0,3053
Metil-1,3-Ciclopentadieno	0,1611	0,0210	0,0208	0,0208
n-Hexano	0,2757	0,2757	0,2424	0,2424
Metilciclopentano	0,1383	0,1383	0,1370	0,1371
Metilciclopenteno	0,1866	0,1871	0,2428	0,2430
1,3-Ciclopentadieno	0,1695	0,1680	0,0128	0,0126
Benzeno	2,6803	2,6803	2,3579	2,3579
n-Heptano	0,2029	0,2029	0,1786	0,1786
Tolueno	1,2642	1,2642	1,1141	1,1141
n-Octano	0,0825	0,0825	0,0727	0,0727
Etilbenzeno	0,2536	0,2546	0,3146	0,3148
Estireno	0,1207	0,1197	0,0156	0,0155
Xileno	0,3712	0,3712	0,3277	0,3277
n-Nonano	0,0376	0,0376	0,0332	0,0332
1-Metil-3-Etilbenzeno	0,1813	0,1816	0,2081	0,2083
Metilestireno	0,0813	0,0810	0,0239	0,0237
Dihidro-diciclopentadieno	0,2003	0,2014	0,2721	0,2724
Diciclopentadieno	0,1262	0,1251	0,0164	0,0161

Resposta a um degrau na temperatura da carga, de 366K para 300K - Avaliação da importância da inércia térmica do catalisador

Este primeiro caso reflete o comportamento do reator no caso da perda de aquecimento da carga, seja por falta de utilidades (vapor para um trocador de calor, por exemplo), seja por falha nos elementos primários de uma eventual malha de controle. Como consequência dessa perda de aquecimento da carga, a exotermia vista em operação normal diminui drasticamente, sinal de que a conversão dos reagentes passou a patamares inaceitáveis. O perfil de temperatura dos leitos do reator após o degrau de temperatura na carga está mostrado na Figura 4.12.

A Figura 4.12 apresenta resultados que não consideram a influência do catalisa-

dor na inércia térmica de cada célula, i.e., considera a Equação 3.6 para o cálculo da energia acumulada em cada célula. Dessa forma, o tempo até o reator atingir o novo estado estacionário após o degrau foi de aproximadamente 900 s ou 15 min. Ao ser calculada a energia acumulada em cada célula pela Equação 3.7, que considera a presença do catalisador, o tempo para se atingir o novo estado estacionário passou a ser de aproximadamente 3000 s ou 50 min. Figura 4.13 mostra o perfil de temperatura dos leitos do reator após o degrau de temperatura na carga, considerando a inércia térmica do catalisador. Arpornwichanop et al. (2002) simularam um reator de hidrogenação de

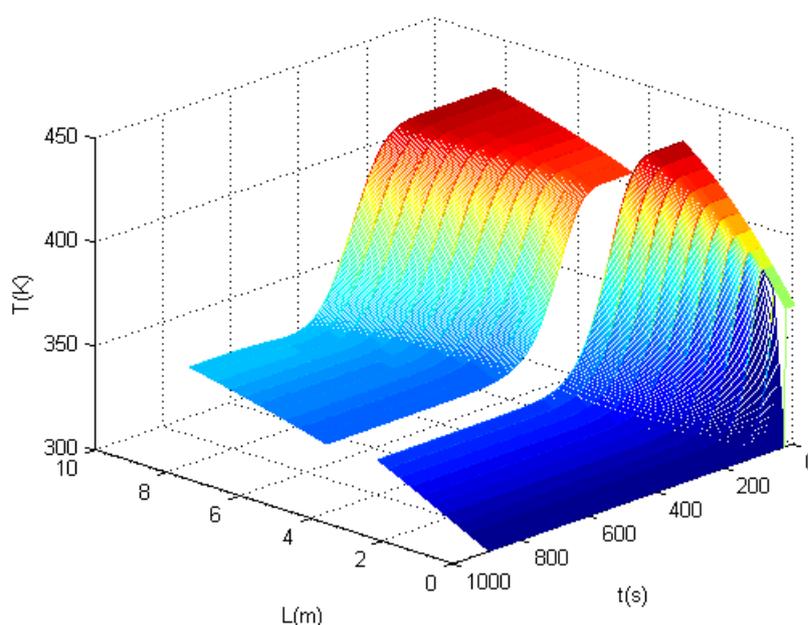


Figura 4.12: Resposta dinâmica do perfil de temperatura a um degrau (a menor) de temperatura na carga.

gasolina de pirólise onde, no balanço de energia, a inércia térmica dos leitos catalíticos nas respostas dinâmicas foi desprezada. Segundo os autores, o tempo necessário para se atingir o estado estacionário a partir das condições iniciais foi de 700 s. Esse valor está em consonância com o que foi simulado aqui, quando desconsiderada a massa de catalisador na inércia térmica do sistema (900 s). Arpornwichanop et al. (2002) não publicaram dados de planta que corroborassem a modelagem dinâmica proposta. Contudo, é possível concluir que a massa de catalisador influencia fortemente no tempo de resposta de reatores de hidrogenação de *pygas*. A diminuição da temperatura de entrada faz com que a fração molar total de estireno na saída do reator aumente de

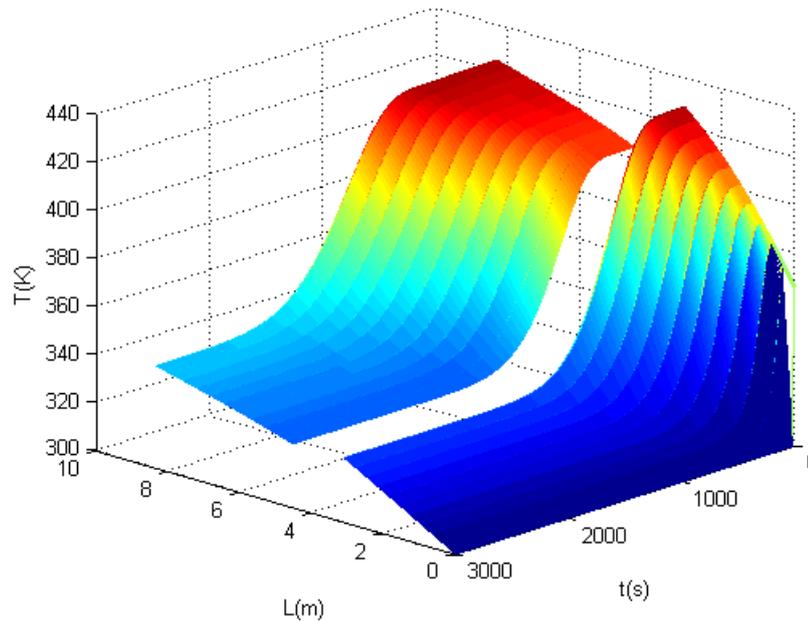


Figura 4.13: Resposta dinâmica do perfil de temperatura a um degrau (a menor) de temperatura na carga, considerando a inércia térmica do catalisador.

$1,96 \times 10^{-4}$ para 0,0026, cerca de 13,3 vezes maior. Considerando que o estireno é um composto que precisa ser eliminado da nafta de pirólise, a queda de temperatura em questão é inaceitável. A Figura 4.14 mostra como seria a resposta dinâmica do perfil da concentração de estireno ao degrau de temperatura (a menor) da carga.

A concentração de diolefinas na saída do reator atinge o estado estacionário em valor superior ao estado estacionário anterior. Porém, a tendência de diminuição dessa concentração se mantém entre os estados estacionários. O comportamento da concentração de diolefinas está mostrado na Figura 4.15.

Diferentemente da concentração de diolefinas, a tendência da concentração de olefinas se altera no leito 2 do reator, passando a aumentar ao longo do leito. Isso se deve ao fato de haver diminuição da conversão de olefinas em parafinas ante a taxa de hidrogenação de diolefinas. A resposta do perfil de concentração de olefinas ao degrau de temperatura estudado aqui está na Figura 4.16.

As duas próximas avaliações de respostas dinâmicas foram feitas considerando o catalisador no cálculo da energia acumulada nas células.

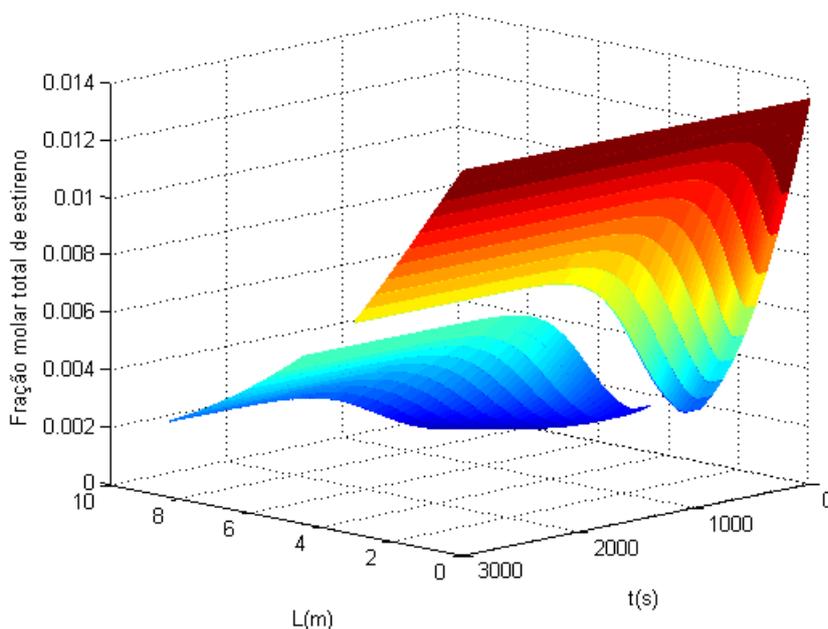


Figura 4.14: Resposta dinâmica da concentração de estireno a um degrau (a menor) de temperatura na carga.

Resposta a um degrau na vazão da corrente de *quench*, de 20 790 kg/h para 10 790 kg/h

A perda de parte da vazão da corrente de *quench* tem efeito imediato no Leito 2 do reator, como mostra a Figura 4.17.

É importante notar aqui que a perda parcial da vazão de *quench* poderia levar algumas regiões do reator a temperaturas mais altas do que o necessário para o objetivo do processo. Ainda, a exotermia observada significa também maior conversão de olefinas que, para o objetivo desse processo (produzir gasolina automotiva), tem efeito deletério quanto à octanagem.

Resposta a um degrau na vazão da corrente de *quench*, de 20 790 kg/h para 30 790 kg/h

Para a situação em que a vazão da corrente de *quench* aumenta, quer seja por problema de instrumentação ou equipamento, quer seja por erro humano, o Leito 2 é esfriado como mostra a Figura 4.18.

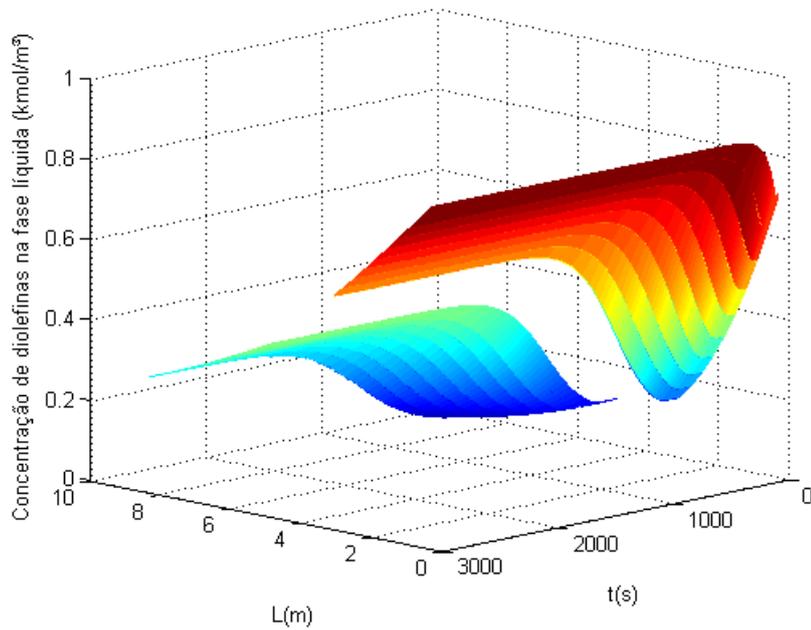


Figura 4.15: Resposta dinâmica da concentração de diolefinas a um degrau (a menor) de temperatura na carga.

Um problema aqui, para esse caso, é a queda na conversão dos compostos diolefinicos. Considerando que o reator em questão é de hidrogenação parcial (voltado para produção de gasolina automotiva), a concentração de compostos diolefinicos conferiria uma característica instável, indesejável para a formulação de gasolina automotiva.

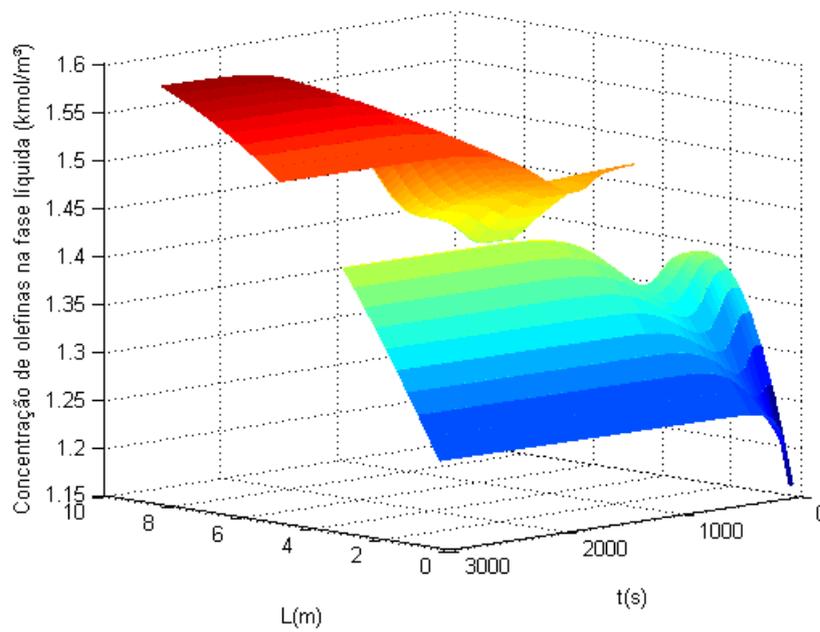


Figura 4.16: Resposta dinâmica da concentração de olefinas a um degrau (a menor) de temperatura na carga.

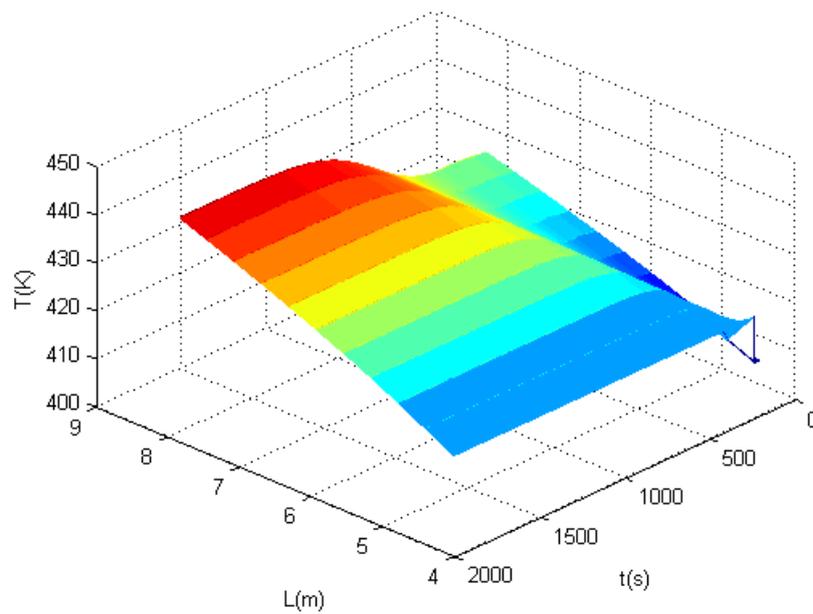


Figura 4.17: Resposta dinâmica a um degrau (a menor) na vazão de *quench*.

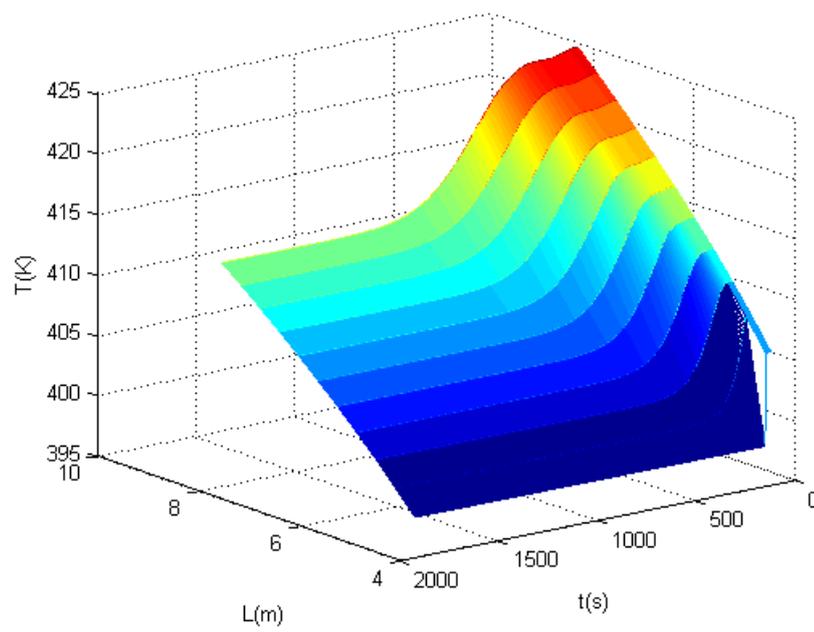


Figura 4.18: Resposta dinâmica a um degrau (a maior) na vazão de *quench*.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

A modelagem e simulação de reatores trifásicos representa um grande desafio para simuladores de processo. Muitos estudos acadêmicos têm sido desenvolvidos com o objetivo de descrever e prever o comportamento desses equipamentos, quer seja em seu estado estacionário, quer seja as respostas dinâmicas. E várias são as abordagens aplicadas para tentar melhor refletir os fenômenos envolvidos nos reatores trifásicos, ponderando sempre o custo computacional de cada abordagem.

A aplicação da modelagem por células no reator estudado neste trabalho permitiu conhecer melhor o comportamento das propriedades termodinâmicas e hidrodinâmicas das fases líquida e gasosa ao longo dos leitos. Além disso, o modelo aqui apresentado mostrou uma evolução à modelagem feita por Rojas e Zeppieri (2014), já que algumas simplificações foram removidas. Além disso, diferentemente de Rojas e Zeppieri (2014), os balanços de massa e energia foram incrementados com a energia envolvida na mudança de fase dos componentes. Para a criação de modelos dessa natureza (por células), o EMSO se mostrou uma ferramenta poderosa, prática e de rápida convergência.

A utilização da ferramenta EMSO para a modelagem por células mostrou-se ainda mais vantajosa ao permitir a avaliação do comportamento dinâmico do reator em algumas situações hipotéticas, mas que são bem comuns na indústria.

É bem verdade que a utilização de uma vazão de carga do reator superior à reportada no trabalho de Rojas e Zeppieri (2014), necessária para tornar o processo coerente, prejudicou melhores avaliações nas comparações apresentadas. Mesmo assim,

pode-se dizer que este trabalho cumpriu com seus objetivos, quais sejam:

1. Apresentar o desenvolvimento de um modelo matemático genérico para reatores de leito fixo, bifásico ou trifásicos, aplicando a abordagem de modelagem por rede de células; e
2. Aplicar este modelo para a simulação de um reator de hidrogenação seletiva de gasolina de pirólise, utilizando dados publicados por Rojas e Zeppieri (2014).
3. Validação do modelo aqui proposto com os dados disponibilizados por Rojas e Zeppieri (2014)

O aspecto a ser melhorado neste trabalho refere-se a adequação das equações hidrodinâmicas ao regime de operação do reator, especialmente a perda de carga. De acordo com os resultados aqui alcançados, o reator se apresenta operando em regime de gotejamento, e não em regime de borbulhamento como o proposto por Rojas e Zeppieri (2014).

Considerando a flexibilidade que o EMSO possui por ser um simulador voltado para equações, duas sugestões para melhorar a modelagem aqui apresentada emergem, quais sejam:

- Realizar o balanço de massa separadamente para as fases; e
- Alterar o balanço de espaços a cada célula, considerando não mais o equilíbrio termodinâmico mas, sim, as retenções de líquido e gás

Uma sugestão que alteraria completamente as equações aqui apresentadas seria aplicar a modelagem baseada em estágios. Com a utilização do EMSO atrelado ao iiSE, essa abordagem tende a ser mais completa do que a que foi apresentada aqui. Contudo, a desvantagem dela é a necessidade de correlações nem sempre adequadas para determinar os coeficientes de transferência de massa.

Referências Bibliográficas

- AL-DAHMAN, M. H.; DUDUKOVIĆ, M. P. Pressure drop and liquid holdup in high pressure trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 49, n. 24, p. 5681–5698, dec 1994. ISSN 00092509.
- AL-DAHMAN, M. H.; DUDUKOVIĆ, M. P. Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure. *Chem. Eng. Sci.*, v. 50, n. 15, p. 2377–2389, aug 1995. ISSN 00092509.
- ANCHEYTA, J. *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*. 1. ed. [S.l.]: Wiley, 2011. ISBN 0470185309.
- ARPORNWICHANOP, A.; KITTISUPAKORN, P.; MUJTABA, I. M. Dynamic Modeling of Catalytic Hydrogenation of Pyrolysis Gasoline in Trickle-Bed Reactor. *Comput. Aided Chem. Eng.*, v. 12, p. 421, 2002. ISSN 09205861.
- ARPORNWICHANOP, A.; KITTISUPAKORN, P.; PATCHARAVORACHOT, Y.; MUJTABA, I. M. Model predictive control of an industrial pyrolysis gasoline hydrogenation reactor. *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 14, p. 175–181, 2008. ISSN 1226086X.
- AUTHAYANUN, S.; POTHONG, W.; SAEBEA, D.; PATCHARAVORACHOT, Y.; ARPORNWICHANOP, A. Modeling of an industrial fixed bed reactor based on lumped kinetic models for hydrogenation of pyrolysis gasoline. *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 14, n. 6, p. 771–778, nov 2008. ISSN 1226086X.
- BENKRID, K.; RODE, S.; MIDOUX, N. Prediction of pressure drop and liquid saturation in trickle-bed reactors operated in high interaction regimes. *Chem. Eng. Sci.*, v. 52, n. 21-22, p. 4021–4032, nov 1997. ISSN 00092509.
- CASSANELLO, M. C.; MARTINEZ, O. M.; CUKIERMAN, A. L. Effect of the liquid axial dispersion on the behavior of fixed bed three phase reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 47, n. 13-14, p. 3331–3338, sep 1992. ISSN 00092509.
- CHENG, Y.-M.; CHANG, J.-R.; WU, J.-C. Kinetic study of pyrolysis gasoline hydrogenation over supported palladium catalyst. *Appl. Catal.*, v. 24, p. 273–285, 1986. ISSN 01669834.
- COLOMBO, A.; BALDI, G.; SICARDI, S. Solid-liquid contacting effectiveness in trickle bed reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 31, n. 12, p. 1101–1108, jan 1976. ISSN 00092509.

- DEANS, H. A.; LAPIDUS, L. A computational model for predicting and correlating the behavior of fixed-bed reactors: 1. Derivation of model for nonreactive systems. *AIChE J.*, v. 6, n. 4, p. 656–663, 1960.
- DERRIEN, M. L. *Catalytic Hydrogenation*. [S.l.]: Elsevier, 1986. v. 27. 613–666 p. (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 27). ISSN 01672991.
- EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S. *Optimization of chemical processes*. 2. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 2001. 672 p. ISBN 0-07-039359-1.
- ERGUN, S. Fluid Flow Through Packed Columns. *Chem. Eng. Prog.*, v. 48, p. 89, 1952.
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B.; De Wilde, J. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 3. ed. [S.l.: s.n.], 2011. 860 p. ISBN 978-0-470-56541-4.
- GRAY, R. D.; HEIDMAN, J. L.; SPRINGER, R. D.; TSONOPOULOS, C. VLE Predictions for Multicomponent H₂ Systems with Cubic Equations of State. *Gas Processors Association, 64th Annual Convention*, p. 289–298, 1985.
- GUNJAL, P. R.; KASHID, M. N.; RANADE, V. V.; CHAUDHARI, R. V. Hydrodynamics of Trickle-Bed Reactors: Experiments and CFD Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 44, p. 6278–6294, 2005.
- HANIKA, J.; LEDERER, J. MODEL HYDROGENACE DIENU V PYROLYZNÍM BENZINU. *Chem. List.*, v. 93, p. 428–431, 1999.
- HIROSE, T.; MORI, Y.; SATO, Y. Liquid-to-particle mass transfer in fixed bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow. *Chem. Eng. Japan*, v. 9, n. 3, p. 220–225, 1976.
- HOLUB, R.; DUDUKOVIĆ, M. P.; RAMACHANDRAN, P. A. Pressure Drop, Liquid Holdup, and Flow Regime Transition in Trickle Flow. *AIChE J.*, v. 39, n. 2, p. 302–321, 1993.
- JAKOBSSON, K.; HASANEN, A.; AITTAMAA, J. Modelling of a Countercurrent Hydrogenation Process. *Chem. Eng. Res. Des.*, v. 82, n. 2, p. 203–207, feb 2004. ISSN 02638762.
- LARACHI, F.; LAURENT, A.; MIDOUX, N.; WILD, G. Experimental study of a trickle-bed reactor operating at high pressure: two-phase pressure drop and liquid saturation. *Chem. Eng. Sci.*, v. 46, n. 5-6, p. 1233–1246, jan 1991. ISSN 00092509.
- MEARS, D. E. The role of axial dispersion in trickle-flow laboratory reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 26, n. 9, p. 1361–1366, sep 1971. ISSN 00092509.
- MEDEROS, F. S.; ANCHEYTA, J. Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations. *Appl. Catal. A Gen.*, v. 332, p. 8–21, 2007. ISSN 0926860X.
- MOSTOUFI, N.; SOTUDEH-GHAREBAGH, R.; AHMADPOUR, M.; EYVANI, J. Simulation of an industrial pyrolysis gasoline hydrogenation unit. *Chem. Eng. Technol.*, v. 28, n. 2, p. 174–181, 2005. ISSN 09307516.

- NIJHUIS, T. A.; DAUTZENBERG, F. M.; MOULIJN, J. A. Modeling of monolithic and trickle-bed reactors for the hydrogenation of styrene. *Chem. Eng. Sci.*, v. 58, p. 1113, 2003.
- OYAMA, S. T.; SOMORJAI, G. A. Homogeneous, Heterogeneous, and Enzymatic Catalysis. *J. Chem. Educ.*, v. 65, n. 9, p. 765–769, 1988.
- PENG, D.-Y.; ROBINSON, D. B. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, n. 1, p. 59–64, 1976.
- RAMACHANDRAN, P. A.; CHAUDHARI, R. V. *Three-phase catalytic reactors*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1983. ISBN 0677056508.
- RANADE, V. V.; CHAUDHARI, R. V.; GUNJAL, P. R. *Trickle Bed Reactors*. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2011. 284 p. ISBN 0444527389.
- RASMUSON, A.; ANDERSSON, B.; OLSSON, L.; ANDERSSON, R. *Mathematical Modeling in Chemical Engineering*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2014. ISBN 978-1-107-04969-7.
- ROJAS, M.; FIGUEIRA, F.; ZEPPIERI, S. Prediction of hydrogen solubility in PYGAS with equations of state. *Journal of Computational Methods in Science and Engineering*, v. 47, p. 137–153, 2014.
- ROJAS, M.; ZEPPIERI, S. Simulation of an industrial fixed-bed reactor with cocurrent downflow for hydrogenation of PYGAS. *Catal. Today*, v. 220-222, p. 237–247, 2014. ISSN 09205861.
- SAROHA, A. K.; NIGAM, K. D. P. Trickle bed reactors. *Rev. Chem. Eng.*, v. 12, n. 3-4, p. 207–347, 1996. ISSN 01678299.
- SAROHA, A. K.; NIGAM, K. D. P.; SAXENA, A. K.; KAPOOR, V. K. Liquid Distribution in Trickle-Bed Reactors. *AIChE J.*, v. 44, n. 9, p. 2044–2052, 1998.
- SCHNITZLEIN, K.; HOFMANN, H. An alternative model for catalytic fixed bed reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 42, n. 11, p. 2569–2577, 1987. ISSN 00092509.
- SCHWARTZ, J. G.; WEGER, E.; DUDUKOVIĆ, M. P. A new tracer method for determination of liquid-solid contacting efficiency in trickle-bed reactors. *AIChE J.*, v. 22, n. 5, p. 894–904, 1976.
- SEDERMAN, A.; GLADDEN, L. Magnetic resonance imaging as a quantitative probe of gas-liquid distribution and wetting efficiency in trickle-bed reactors. *Chem. Eng. Sci.*, v. 56, n. 8, p. 2615–2628, apr 2001. ISSN 00092509.
- SIE, S. T.; KRISHNA, R. Process Development and Scale Up - III. Scale-up and scale-down of trickle bed processes. *Rev. Chem. Eng.*, v. 14, n. 3, p. 203–252, 1998.
- SKÁLA, D.; HANIKA, J. Kinetics of Dicyclopentadiene Hydrogenation Using Pd/C Catalyst. *Pet. Coal*, v. 45, n. 3-4, p. 105, 2003.

- SOARES, R. d. P.; SECCHI, A. EMSO: A New Environment for Modelling, Simulation and Optimisation. *Comput. Aided Chem. Eng.*, Elsevier, v. 14, p. 947–952, 2003.
- SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, v. 27, n. 6, p. 1197–1203, jun 1972. ISSN 00092509.
- WAALS, J. D. van der. *On the continuity of the gas and liquid state*. Tese (Doutorado) — Leiden, 1873.
- ZHOU, Z.; CHENG, Z.; YANG, D.; ZHOU, X.; YUAN, W. Solubility of Hydrogen in Pyrolysis Gasoline. *J. Chem. Eng. Data*, v. 51, n. 3, p. 972–976, may 2006. ISSN 0021-9568.
- ZHOU, Z.; ZENG, T.; CHENG, Z.; YUAN, W. Kinetics of selective hydrogenation of pyrolysis gasoline over an egg-shell catalyst. *Chem. Eng. Sci.*, 2010. ISSN 00092509.

Apêndice A

Modelo escrito para correntes F com cálculo de *flash*

```
using "types";

Model stream
  ATTRIBUTES
  Pallete = false;
  Brief = "General Material Stream";
  Info =
    "This is the basic building block for the EML models.
    Every model should have input and output streams derived
    from this model.";

  PARAMETERS
  outer NComp as Integer (Brief = "Number of chemical components",
    Lower = 1);

  VARIABLES
  F as flow_mol (Brief = "Stream Molar Flow Rate");
  T as temperature (Brief = "Stream Temperature");
  P as pressure (Brief = "Stream Pressure");
  h as enth_mol (Brief = "Stream Enthalpy", Protected =
    true);
  v as fraction (Brief = "Vapourization fraction");
  z(NComp) as fraction (Brief = "Stream Molar Fraction");
end

Model streamTP as stream
  ATTRIBUTES
  Brief = "Stream with built-in flash calculation";
  Info = "
    This model should be used when the vapourization fraction
    is unknown.

    The built-in flash calculation will determine the stream
    state as a function of the overall composition '''z''', the
    pressure '''P''' and the enthalpy '''h'''.
```

Additionally, the liquid composition '''x''' and the vapour composition '''y''' are calculated.

'';

Pallete = **false**;

PARAMETERS

outer PP **as** **Plugin**(**Brief** = *"External Physical Properties"*, **Type**=*"PP"*)
;

VARIABLES

x (NComp) **as** fraction (**Brief** = *"Liquid Molar Fraction"*, **Hidden**=**true**)
;

y (NComp) **as** fraction (**Brief** = *"Vapour Molar Fraction"*, **Hidden**=**true**)
;

EQUATIONS

"Flash Calculation"

[v, x, y] = PP.Flash(T, P, z);

"Enthalpy"

h = (1-v)*PP.LiquidEnthalpy(T, P, x) + v*PP.VapourEnthalpy(T, P, y);

end

Apêndice B

Modelo de reator de leito fixo

```
-----
#*-----
* EMSO Model Library (EML) Copyright (C) 2004 - 2007 ALSOC.
*
* This LIBRARY is free software; you can distribute it and/or modify
* it under the therms of the ALSOC FREE LICENSE as available at
* http://www.enq.ufrgs.br/alsoc.
*
* EMSO Copyright (C) 2004 - 2007 ALSOC, original code
* from http://www.rps.eng.br Copyright (C) 2002-2004.
* All rights reserved.
*
* EMSO is distributed under the therms of the ALSOC LICENSE as
* available at http://www.enq.ufrgs.br/alsoc.*
*
*-----
* Author: Marcus Vinicius Pereira
*         Rafael de P. Soares
* $Id: sample_fbr.mso 814 2014-12-07 19:02:18Z marcus $
*-----*#

using "streams";

# reaction heterogeneous
reaction_mol_mass as Real (Brief = "Molar Reaction Rate (mass)", Default=1,
    Lower=-1e6, Upper=1e6, final Unit = 'kmol/h/kg');
reaction_mol_area as Real (Brief = "Molar Reaction Rate (area)", Default=1,
    Lower=-1e6, Upper=1e6, final Unit = 'kmol/m^2/kg');

Model FBR_bifasic

PARAMETERS

outer PP as Plugin (Brief = "
    External Physical Properties", Type="PP");
outer NComp as Integer (Brief="Number
    of components");
    NReac as Integer (Brief="
        Number of reactions");
```

```

stoic(NComp, NReac)      as Real          (Brief = "
    Stoichiometric Matrix", Default = 0);
NDisc                    as Integer       (Brief="
    Number of points of discretization", Default=10);
Mw(NComp)                as molweight     (Brief="
    Component Mol Weight");
L_total                  as length        (Brief="
    Reactor Length");
Across                   as area           (
    Brief="Cross section area");
Across_tube              as area           (Brief="
    Cross section area of one tube", Default = 10);
DTube                    as length        (Brief="Tube
    diameter");
NTube                    as Integer       (Brief="Reactor
    number of tubes", Default = 10);
phi_bed                  as coefficient    (Brief = "Bed
    porosity");
rho_bed                  as dens_mass     (Brief="
    Bed mass density");
rhocata                  as dens_mass     (Brief="
    Catalyst mass density");
Dcata                    as length        (Brief="
    Catalyst diameter");
Asurfacecata            as area           (Brief="
    Catalyst area");
Volumecata              as volume         (Brief="Volume
    of Catalyst particle");
Aspecificcata           as spec_surface_vol (
    Brief="Specific area");
k0(NReac)               as constant;
Ea(NReac)               as constant;

```

SET

```

Mw    = PP.MolecularWeight();
Across_tube = (3.1416*DTube^2)/4;
Across = Across_tube*NTube;
Asurfacecata = 4*3.1416*(Dcata/2)^2;
Volumecata = (4/3)*3.1416*(Dcata/2)^3;
Aspecificcata = 6*(1-phi_bed)/Dcata;

```

VARIABLES

```

in   Inlet      as stream (Brief = "Inlet Stream");
out  Outlet     as streamPH (Brief = "Outlet Stream");

str(NDisc+1)    as streamTP;
vol_liquid(NDisc+1) as vol_mol;
vol_vapour(NDisc+1) as vol_mol;
rho_liquid(NDisc+1) as dens_mass (Default = 700, Lower =
    100, Upper = 1300);
rho_vapour(NDisc+1) as dens_mass (Default = 1, Lower = -1e
    -6, Upper = 1e8);

```

```

q(NDisc)                as heat_rate (Default = 0);
M_tube(NComp, NDisc)    as mol        (Brief = "Molar holdup", Lower =
-1e-6, Default = 0.20, Upper = 100);
Mt_tube(NDisc)          as mol        (Brief = "Molar holdup",
Lower = -1e-6, Default = 20, Upper = 400);
CG(NComp, NDisc)        as conc_mol (Brief="Components
concentration in gas phase", Lower=-1e-6, Default = 0.1, Upper =
5);
CL(NComp, NDisc)        as conc_mol (Brief="Components
concentration in liquid phase", Lower=-1e-6, Default = 0.1, Upper
= 5);
CS (NComp, NDisc)       as conc_mol (Brief="Components concentration
in solid surface", Lower=-1e-6, Default = 0.1, Upper = 5);
E(NDisc)                as energy    (Brief="Total Energy Holdup
on element");
r(NReac,NDisc)          as reaction_mol_mass (Default = 0.2,
Lower = -1e-6, Upper = 10);
Hr(NReac,NDisc)         as heat_reaction (Default = 1e5, Lower = -1e
-6, Upper = 1e8);

k(NReac,NDisc)          as constant (Default = 0.2, Unit='m
^3/(kg*h)');

Wcata                   as mass;
Wcata_tube              as mass;
L(NDisc+1)              as length;

uL(NDisc)               as velocity;
miL(NDisc)              as viscosity (Lower = -1e-6, Default = 1,
Upper = 1e6);
ReL(NDisc)              as constant (Lower = -1e-6, Default = 1,
Upper = 1e15);
GaL(NDisc)              as constant (Lower = -1e-6, Default = 1e6,
Upper = 1e9);
WeL(NDisc)              as constant (Brief = "Weber number", Lower =
-1e-6, Default = 1, Upper = 1e9);
# PeL(NDisc)            as constant (Brief="Peclet number", Lower =
-1e-6, Default = 100, Upper = 1e13);
XG(NDisc)               as constant (Brief="Modified Lockhart-
Martinelli number", Lower = 1e-6, Default = 1, Upper = 1e6);
omega (NReac,NDisc)     as constant (Brief="Mears criterion for
external diffusion - Damkohler number", Lower= 1e-6, Default =
0.1, Upper = 1e6);
epsilonL(NDisc)         as constant (Brief="Liquid Hold-up", Lower= 1
e-6, Default = 0.1, Upper = 10);
epsilonL2(NDisc)        as constant (Brief="Liquid Hold-up2", Lower= 1e-6,
Default = 0.1, Upper = 10);
epsilonG(NDisc)         as constant (Brief="Gas Hold-up", Lower= 1e
-6, Default = 0.1, Upper = 10);
epsilonG2(NDisc)        as constant (Brief="Gas Hold-up2", Lower= 1e-6,
Default = 0.1, Upper = 10);
etaCE(NDisc)           as constant (Brief="Wetting efficiency",
Lower= -1e-6, Default = 0.1, Upper = 10);

```

```

DLi(NComp, NDisc) as diffusivity (Lower = -1e-6, Default = 1, Upper =
    1e2);
ScLi(NComp, NDisc) as constant (Lower = -1e-6, Default = 1,
    Upper = 1e6);
ShLi(NComp, NDisc) as constant (Lower = -1e-6, Default = 1,
    Upper = 1e6);
KLSi(NComp, NDisc) as velocity (Lower = -1e-6, Default = 1,
    Upper = 1e6);

uG(NDisc) as velocity;
miG(NDisc) as viscosity (Lower = -1e-6, Default = 1,
    Upper = 1e6);
ReG(NDisc) as constant (Lower = -1e-6, Default = 1,
    Upper = 1e13);

deltaP(NDisc) as pressure (Lower = -1e-6, Default =
    1, Upper = 1e3);

#Lumped compounds variables
xparafins(NDisc) as fraction (Brief="Molar fraction of parafins on
    liquid phase", Lower = -1e-6, Default = 0.5, Upper = 1.001);
xolefins(NDisc) as fraction (Brief="Molar fraction of olefins
    on liquid phase", Lower = -1e-6, Default = 0.5, Upper = 1.001);
xdienes(NDisc) as fraction (Brief="Molar fraction of
    diolefins on liquid phase", Lower = -1e-6, Default = 0.5, Upper =
    1.001);
xaromatics(NDisc) as fraction (Brief="Molar fraction of diolefins on
    liquid phase", Lower = -1e-6, Default = 0.5, Upper = 1.001);

CLparafins(NDisc) as conc_mol (Brief="Parafins concentration on
    liquid phase", Lower=-1e-6, Default = 0.1, Upper = 100);
CLolefins(NDisc) as conc_mol (Brief="Olefins concentration on liquid
    phase", Lower=-1e-6, Default = 0.1, Upper = 100);
CLdienes(NDisc) as conc_mol (Brief="Diolefins concentration
    on liquid phase", Lower=-1e-6, Default = 0.1, Upper = 100);
CLaromatics(NDisc) as conc_mol (Brief="Aromatics concentration
    on liquid phase", Lower=-1e-6, Default = 0.1, Upper = 100);

zC1C4(NDisc) as fraction (Brief="Molar
    fraction of nonreactive C1-C4", Lower = -1e-6, Default = 0.5,
    Upper = 1.001);
zC6C9(NDisc) as fraction (Brief="Molar
    fraction of nonreactive C6-C9", Lower = -1e-6, Default = 0.5,
    Upper = 1.001);
zBTX(NDisc) as fraction (Brief="Molar
    fraction of BTX", Lower = -1e-6, Default = 0.5, Upper = 1.001);
zdienesC5C6(NDisc) as fraction (Brief="Molar
    fraction of dienes C5-C6", Lower = -1e-6, Default = 0.5, Upper =
    1.001);
zolefinsC5C6(NDisc) as fraction (Brief="Molar
    fraction of olefins C5-C6", Lower = -1e-6, Default = 0.5, Upper =
    1.001);
zparafinsC5C6(NDisc) as fraction (Brief="Molar fraction of
    parafins C5-C6", Lower = -1e-6, Default = 0.5, Upper = 1.001);

```

```

zstyrenes(NDisc)          as fraction (Brief="Molar fraction of
    styrenes", Lower = -1e-6, Default = 0.5, Upper = 1.001);
zaromatics(NDisc)        as fraction (Brief="Molar fraction of
    aromatics", Lower = -1e-6, Default = 0.5, Upper = 1.001);
zDCD(NDisc)              as fraction (Brief="Molar
    fraction of dicyclodienes", Lower = -1e-6, Default = 0.5, Upper =
    1.001);
zHDCD(NDisc)            as fraction (Brief="Molar
    fraction of hydrogenate dicyclodienes", Lower = -1e-6, Default =
    0.5, Upper = 1.001);
ztotal(NDisc)           as fraction (Brief="Molar
    fraction of hydrogenate dicyclodienes", Lower = -1e-6, Default =
    0.5, Upper = 2);

#Flow regime evaluation
sigmaL(NDisc)          as surf_tens (Brief="Liquid surface
    tension", Lower = -1e-6, Default = 1e-4, Upper = 1);
sigmaWater             as surf_tens (Brief="Water surface
    tension");
rhoWater              as dens_mass (Brief="Water specific
    gravity");
miWater              as viscosity (Brief="Water
    viscosity");
rhoAir               as dens_mass (Brief="Air specific
    gravity");
lambda(NDisc)        as constant (Lower = 1e-6, Default = 1,
    Upper = 1e6);
psi(NDisc)          as constant (Lower = 1e-6, Default = 1,
    Upper = 1e6);
X(NDisc)           as flux_mass (Lower = 1e-6, Default =
    1, Upper = 1e6);
Y(NDisc)          as constant (Lower = 1e-6, Default = 1,
    Upper = 1e6);

```

EQUATIONS

"Inlet boundary"

```

str(1).F = Inlet.F/NTube;
str(1).T = Inlet.T;
str(1).P = Inlet.P;
str(1).z = Inlet.z;

```

"Outlet boundary"

```

Outlet.F = str(NDisc+1).F*NTube;
Outlet.T = str(NDisc+1).T;
Outlet.P = str(NDisc+1).P;
Outlet.z = str(NDisc+1).z;
# Outlet.h = str(NDisc+1).h;
# Outlet.v = str(NDisc+1).v;

for z in [1:NDisc] do
  for c in [1:NComp] do
    "Component Molar Balance"
    diff(M_tube(c,z)) = (str(z).F*str(z).z(c) - str(z+1).F*
      str(z+1).z(c))
  end
end

```

```

        + sum(stoic(c,:) * r(:, z)) * Wcata_tube/NDisc;
end

#           "Molar fraction constraint"
#           sum(str(z+1).z) = 1;

           "Energy Balance"
diff(E(z)) = str(z).F*str(z).h - str(z+1).F*str(z+1).h +
            sum(Hr(:,z) * r(:,z)) * Wcata_tube/NDisc - q(z);

           "Energy Holdup"
E(z) = Mt_tube(z) * str(z+1).h - str(z+1).P * Across * L_total *
      phi_bed/NDisc;

           "Mass flow is considered constant"
str(z+1).F * (str(z+1).v * vol_vapour(z+1) * rho_vapour(z+1) + (1-str(z)
      +1).v) * vol_liquid(z+1) * rho_liquid(z+1))
= str(z).F * (str(z).v * vol_vapour(z) * rho_vapour(z) + (1-str(z).v) *
      vol_liquid(z) * rho_liquid(z));

           "Molar concentration"
CG(:,z) = str(z+1).y(:) / vol_vapour(z+1);
CL(:,z) = str(z+1).x(:) / vol_liquid(z+1);

           "Geometrical constraint"
Across * L_total * phi_bed / NDisc = Mt_tube(z) * (vol_vapour(z+1) * str(
      z+1).v + vol_liquid(z+1) * (1-str(z+1).v));

           "Molar fraction"
str(z+1).z * Mt_tube(z) = M_tube(:,z);

           "Liquid and Gas Holdup"
epsilonL2(z) = (1-str(z+1).v) * Mt_tube(z) * vol_liquid(z+1) / (
      L_total * Across / NDisc);
epsilonG2(z) = (str(z+1).v) * Mt_tube(z) * vol_vapour(z+1) / (L_total
      * Across / NDisc);

end

for z in [1:NDisc+1] do
    "Specific Volume"
    vol_vapour(z) = PP.VapourVolume(str(z).T, str(z).P, str(z).y);
    vol_liquid(z) = PP.LiquidVolume(str(z).T, str(z).P, str(z).x);

    "Specific Mass"
    rho_vapour(z) = PP.VapourDensity(str(z).T, str(z).P, str(z).y);
    rho_liquid(z) = PP.LiquidDensity(str(z).T, str(z).P, str(z).x);

end

for z in [2:NDisc+1] do

    L(z) = L(z-1) + L_total/NDisc;

```

```
end

    "Reactor design"
    Wcata = NTube*Wcata_tube;
    Across_tube*L_total*(1-phi_bed) = Wcata_tube/rhocata;
end

Model mixer2special
  ATTRIBUTES
    Pallete      = true;
    Icon         = "icon/mixer";
    Brief        = "Model of a mixer with 2 inputs";
    Info         =
  "== Assumptions =="
  * static
  * adiabatic

  "== Specify =="
  * the inlet streams";

  VARIABLES

in  Inlet1 as stream (Brief = "Inlet stream 1", PosX=0, PosY=0.25, Symbol="
  _{in1}");
in  Inlet2 as stream (Brief = "Inlet stream 2", PosX=0, PosY=0.75, Symbol="
  _{in2}");
out Outlet as streamTP (Brief = "Outlet stream", PosX=1, PosY=0.5059,
  Symbol="_{out}");

  EQUATIONS

  "Flow"
    Outlet.F = Inlet1.F + Inlet2.F;

  "Composition"
    Outlet.F*Outlet.z = Inlet1.F*Inlet1.z + Inlet2.F*Inlet2.z;

  "Energy Balance"
    Outlet.F*Outlet.h = Inlet1.F*Inlet1.h + Inlet2.F*Inlet2.h;

  "Pressure"
    Outlet.P = min([Inlet1.P, Inlet2.P]);

end
```

Apêndice C

Fluxograma do processo

```
# Pygas hydrogenation reactor

using "streams.mso";
using "mixers_splitters/mixer.mso";
using "mixers_splitters/splitter.mso";
using "stage_separators/flash.mso";
using "iise_extra.mso";
using "FBR_bifasic_model_Pygas.mso";

FlowSheet Reactor

# General Parameters, Sets, Devices and Connections

PARAMETERS
  PP as Plugin(Type="PP", Project = "Streams.ise");

  NComp as Integer;
  Mw(NComp) as molweight (Brief="
    Component Mol Weight");
  NormalBP(NComp) as temperature (Brief="Normal
    boiling point");

SET
  NComp = PP.NumberOfComponents;
  Mw = PP.MolecularWeight();
  NormalBP = PP.NormalBoilingPoint();

# Compounds list
# 1. Hydrogen
# 2. Methane
# 3. Ethane
# 4. n-Propane
# 5. n-Butane
# 6. n-Pentane
# 7. trans-2-Pentene
# 8. trans-1,3-Pentadiene
# 9. Cyclopentane
# 10. Cyclopentene
# 11. Methyl-1,3-Cyclopentadiene
# 12. n-Hexane
```

```

# 13. Methylcyclopentane
# 14. Methylcyclopentene
# 15. 1,3-Cyclopentadiene
# 16. Benzene
# 17. n-Heptane
# 18. Toluene
# 19. n-Octane
# 20. Ethylbenzene
# 21. Styrene
# 22. Xylene
# 23. n-Nonane
# 24. 1-Methyl-3-Ethylbenzene
# 25. Methylstyrene
# 26. Dihydrodicyclopentadiene
# 27. Dicyclopentadiene
# 28. Methyl-dihydrodicyclopentadiene (Compound considered as compound
26)
# 29. Methyl-dicyclopentadiene (Compound considered as compound 27)

```

DEVICES

```

Feed          as source;
Quench        as source;
Quench_zone   as mixer2special;
ReactorA      as FBR_bifasic;
ReactorB      as FBR_bifasic;
Product       as sink;

```

CONNECTIONS

```

Feed.Outlet   to ReactorA.Inlet;
ReactorA.Outlet to Quench_zone.Inlet1;
Quench.Outlet to Quench_zone.Inlet2;
Quench_zone.Outlet to ReactorB.Inlet;
ReactorB.Outlet to Product.Inlet;

```

SPECIFY

```

# Feed.Fw = 247700 * 'kg/h'; #This is original feed flow

Feed.Fw = 61924 * 'kg/h'; # Feed flow is divided by 4
Feed.T = 366.15 * 'K';
Feed.P = 5.03E6 * 'Pa';
Feed.Composition = [
                                0.1663, 0.0226, 0.0028, 0.0057, 0.0036,
                                0.0523, 0.0528, 0.0256, 0.0149, 0.0215,
                                0.0166, 0.0267, 0.0133, 0.017, 0.0201,
                                0.2583, 0.0195, 0.1212, 0.0079, 0.0224,
                                0.0134, 0.0355, 0.0036, 0.0168, 0.0083,
                                0.0172, 0.014
];

```

SPECIFY

```

Quench.Fw = 20790 * 'kg/h';
Quench.T = 326.15 * 'K';

```

```

#   Quench pressure seems to be wrong in the Rojas' article, because
#   quench pressure
#   can't be less than reactor pressure in quench region.
#   Quench.P = 4.6E6 * 'Pa'; It is the original value
#   Quench.P = 5.1E6 * 'Pa';
#   Quench.Composition = [
                                0.0318, 0.035, 0.0029, 0.0049, 0.0033,
                                0.0622, 0.0868, 0.0027, 0.0297, 0.0353,
                                0.0021, 0.0307, 0.0162, 0.0254, 2.42408
                                    E-4,
                                0.3087, 0.0232, 0.1417, 0.0091, 0.0408,
                                8.46181E-4, 0.0415, 0.0045, 0.026,
                                0.0021, 0.031, 0.0013
];

SET

#   Reactor A parameters

ReactorA.NDisc    = 10;
ReactorA.NReac    = 9;
ReactorA.DTube    = 3.047*'m';
ReactorA.NTube    = 1;
ReactorA.rhocata  = 1216*'kg/m^3';
ReactorA.phi_bed  = 0.346;
ReactorA.Dcata    = 3*'mm';
ReactorA.L_total  = 3.10 * 'm';
ReactorA.rho_bed  = 814*'kg/m^3';
ReactorA.stoic(:)      = 0;
ReactorA.stoic(1,:)    = -1;
ReactorA.stoic(8,1)    = -1;
ReactorA.stoic(7,1)    = +1;
ReactorA.stoic(7,2)    = -1;
ReactorA.stoic(6,2)    = +1;
ReactorA.stoic(15,3)   = -1;
ReactorA.stoic(10,3)   = +1;
ReactorA.stoic(10,4)   = -1;
ReactorA.stoic(9,4)    = +1;
ReactorA.stoic(11,5)   = -1;
ReactorA.stoic(14,5)   = +1;
ReactorA.stoic(14,6)   = -1;
ReactorA.stoic(13,6)   = +1;
ReactorA.stoic(21,7)   = -1;
ReactorA.stoic(20,7)   = +1;
ReactorA.stoic(25,8)   = -1;
ReactorA.stoic(24,8)   = +1;
ReactorA.stoic(27,9)   = -1;
ReactorA.stoic(26,9)   = +1;
ReactorA.k0(:) = [5.08, 0.32, 12.00, 0.80, 5.08, 0.32, 8.84, 5.08,
                  8.84];
ReactorA.Ea(:) = [24409, 35370, 14947, 24409, 24409, 35370, 14947,
                  24409, 14947];

#   Reactor B parameters
ReactorB.NDisc    = ReactorA.NDisc;

```

```

ReactorB.NReac    = ReactorA.NReac;
ReactorB.DTube   = 3.047* 'm';
ReactorB.NTube   = 1;
ReactorB.rhocata = 1216* 'kg/m^3';
ReactorB.phi_bed = 0.347;
ReactorB.Dcata   = 3* 'mm';
ReactorB.L_total = (0.38+3.43) * 'm';
ReactorB.rho_bed = 813* 'kg/m^3';
ReactorB.stoic   = ReactorA.stoic;
ReactorB.k0(:)   = ReactorA.k0(:);
ReactorB.Ea(:)  = ReactorA.Ea(:);

```

SPECIFY

```

#   ReactorA variables
ReactorA.q = 0 * 'J/s';
ReactorA.L(1) = 0* 'm';

#   Reactor B variables
ReactorB.q = 0 * 'J/s';
ReactorB.L(1) = 4.52* 'm';

```

VARIABLES

```

#   Extra variables for special calculation
x_aux(NComp,NComp)      as fraction      (Brief="Molar
    fraction of a pure component");
vol_liquid_Tb (NComp)   as vol_mol      (Brief="Molar volume at normal
    boiling point");

```

SPECIFY

```

ReactorA.sigmaWater = 9.45e-3* 'N/m';
ReactorB.sigmaWater = 9.45e-3* 'N/m';
ReactorA.rhoWater   = 1000* 'kg/m^3';
ReactorB.rhoWater   = 1000* 'kg/m^3';
ReactorA.miWater    = 1e-3* 'Pa*s';
ReactorB.miWater    = 1e-3* 'Pa*s';
ReactorA.rhoAir     = 1.2* 'kg/m^3';
ReactorB.rhoAir     = 1.2* 'kg/m^3';

```

EQUATIONS

```

for c in [1:NComp] do

    for d in [1:NComp] do

        if c equal d then
            x_aux(c,d) = 1;
        else
            x_aux(c,d) = 0;
        end

    end

    "Normal boiling point volume"

```

```

        vol_liquid_Tb(c) = PP.LiquidVolume(NormalBP(c), 1*'atm', x_aux(
            c, :));

    end

#=====ReactorA=====

    for z in [1:ReactorA.NDisc] do

        "Reynolds calculation"
# Velocities calculated as Froment (volumetric flow/reactor cross-
section area)
        ReactorA.miG(z) = PP.VapourViscosity(ReactorA.str(z+1).T, ReactorA.
            str(z+1).P, ReactorA.str(z+1).z);
        ReactorA.uG(z) = ReactorA.str(z+1).F*ReactorA.vol_vapour(z+1)*(
            ReactorA.str(z+1).v)
            /((ReactorA.Across_tube));
        ReactorA.ReG(z) = ReactorA.rho_vapour(z+1)*ReactorA.uG(z)*ReactorA.
            Dcata/ReactorA.miG(z);

        ReactorA.miL(z) = PP.LiquidViscosity(ReactorA.str(z+1).T, ReactorA.
            str(z+1).P, ReactorA.str(z+1).z);
        ReactorA.uL(z) = ReactorA.str(z+1).F*ReactorA.vol_liquid(z+1)*(1-
            ReactorA.str(z+1).v)
            /((ReactorA.Across_tube));
        ReactorA.ReL(z) = ReactorA.rho_liquid(z+1)*ReactorA.uL(z)*ReactorA.
            Dcata/ReactorA.miL(z);
        ReactorA.GaL(z) = (ReactorA.Dcata^3*9.81*'m/s^2'*ReactorA.rho_liquid(
            z)^2)
            /ReactorA.miL(z)^2;

# "Peclet number"
# Cassanello, M. C. (1992) Effect of the liquid axial dispersion on the
behavior of fixed bed three phase reactors
# ReactorA.PeL(z) = (ReactorA.L_total/ReactorA.Dcata)*2.3*ReactorA.ReL(
z)^0.33
#
            *ReactorA.GaL(z)^(-0.19);

        "Weber number for liquid phase"
        ReactorA.WeL(z) = ReactorA.rho_liquid(z+1)*ReactorA.uL(z)^2*ReactorA.
            Dcata/ReactorA.sigmaL(z);

        "Liquid Hold-up"
# Larachi, F. (1991) - Experimental study of a trickle-bed reactor
operating at high pressure: two-phase pressure drop and liquid
saturation
        log(1-ReactorA.epsilonL(z)/ReactorA.phi_bed) = -(1.22*ReactorA.WeL(z)
            ^0.15)/(ReactorA.ReL(z)^0.2*ReactorA.XG(z)^0.15);
        ReactorA.epsilonG(z) = ReactorA.phi_bed - ReactorA.epsilonL(z);

        "Wetting efficiency"
# Al-Dahhan, Muthanna & H.Dudukovic, Milorad P. (1995) - Catalyst
wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure
        ReactorA.etaCE(z) = 1.104*ReactorA.ReL(z)^(1/3)*((1+(ReactorA.deltaP(
            z)/(ReactorA.L_total/ReactorA.NDisc))

```

```

/ (ReactorA.rho_liquid(z+1) * 9.81 * 'm/s^2'
) / (ReactorA.GaL(z)) ^ (1/9);

"Gas Lockhart-Martinelli number"
# Lockhart, R. W., Martinelli, R. C. (1949) - Proposed correlation of
data for isothermal two-phase, two-component flow in pipes
ReactorA.XG(z) = (ReactorA.uG(z)/ReactorA.uL(z)) * sqrt(ReactorA.
rho_liquid(z+1)/ReactorA.rho_vapour(z+1));

"Molecular Diffusivity - Hydrogen"
# Wilke & Chang (1955) - CORRELATION OF DIFFUSION COEFFICIENTS IN
DILUTE SOLUTIONS
ReactorA.DLi(1,z) / 'cm^2/s' = (7.4e-8 * ((ReactorA.str(z+1).T) / (1 * 'K'))
* ((ReactorA.vol_liquid(z) * ReactorA.
rho_liquid(z+1))
/ (1 * 'g/mol')) ^ 0.5) / (ReactorA.miL(z) / (1 *
'cP'))
* (vol_liquid_Tb(1) / (1 * 'm^3/mol') * 1e6
^ 0.6));

"Schmidt number - Hydrogen"
ReactorA.ScLi(1,z) = ReactorA.miL(z) / (ReactorA.rho_liquid(z+1) *
ReactorA.DLi(1,z));

# "Surface tension of liquid phase"
ReactorA.sigmaL(z) = 16e-3 * 'N/m' + (9e-3 - 16e-3) * 'N/m' / ReactorA.NDisc
*z;

# Hirose et al. (1976) - Liquid-to-particle mass transfer in fixed bed
reactor with cocurrent gas-liquid downflow
if ReactorA.ReL(z) < 200 then
"Sherwood number - Hydrogen"
ReactorA.ShLi(1,z) * ReactorA.phi_bed = 0.8 * (ReactorA.ReL(z)) ^ 0.5
* ReactorA.ScLi(1,z) ^ (1/3);
else
"Sherwood number - Hydrogen"
ReactorA.ShLi(1,z) * ReactorA.phi_bed = 0.53 * (ReactorA.ReL(z))
^ 0.58
* ReactorA.ScLi(1,z) ^ (1/3);
end

"Mass transfer coefficient - Hydrogen"
ReactorA.KLSi(1,z) = ReactorA.ShLi(1,z) * ReactorA.DLi(1,z) / ReactorA.
Dcata;

"Equation for mass transfer resistance on liquid-solid interface -
Hydrogen"
ReactorA.KLSi(1,z) * ReactorA.Aspecificcata
* (-ReactorA.CL(1,z) + ReactorA.CS(1,z)) =
ReactorA.rho_bed * sum(ReactorA.stoic(1,:) * ReactorA.r(:, z));

for c in [2:NComp] do

"Diffusivity"
# Wilke & Chang (1955) - CORRELATION OF DIFFUSION
COEFFICIENTS IN DILUTE SOLUTIONS

```

```

ReactorA.DLi(c,z) / 'cm^2/s' = (7.4e-8 * ((ReactorA.str(z+1)
.T) / (1 * 'K')))
    * ((ReactorA.vol_liquid(z) * ReactorA.
        rho_liquid(z+1))
        / (1 * 'g/mol') ^ 0.5) / (ReactorA.miL(z) / (1 *
        'cP'))
    * (vol_liquid_Tb(c) / (1 * 'm^3/mol') * 1e6)
        ^ 0.6);

"Schmidt number"
ReactorA.ScLi(c,z) = ReactorA.miL(z) / (ReactorA.rho_liquid
(z+1) * ReactorA.DLi(c,z));

# Hirose et al. (1976)
if ReactorA.ReL(z) < 200 then
    "Sherwood number"
    ReactorA.ShLi(c,z) * ReactorA.phi_bed = 0.8 * (ReactorA
.ReL(z)) ^ 0.5
    * ReactorA.ScLi(c,z) ^ (1/3);
else
    "Sherwood number"
    ReactorA.ShLi(c,z) * ReactorA.phi_bed = 0.53 * (
        ReactorA.ReL(z)) ^ 0.58
    * ReactorA.ScLi(c,z) ^ (1/3);
end

"Mass transfer coefficient"
ReactorA.KLSi(c,z) = ReactorA.ShLi(c,z) * ReactorA.DLi(c,z)
/ ReactorA.Dcata;

"Equation for mass transfer resistance on liquid-solid
interface"
ReactorA.KLSi(c,z) * ReactorA.Aspecificcata
* (-ReactorA.CL(c,z) + ReactorA.CS(c,z)) =
ReactorA.rho_bed * sum(ReactorA.stoic(c,:) * ReactorA.r(:, z)
);

end

"Pressure profile"
ReactorA.str(z+1).P = ReactorA.str(z).P; # - ReactorA.deltaP(z);

"Pressure drop"
# Benkrid et al. (1997) - Prediction of pressure drop and liquid
saturation in trickle-bed
# reactors operated in high interaction regimes (1997)
ReactorA.deltaP(z) = (1/ReactorA.phi_bed^3) * (ReactorA.L_total/
ReactorA.NDisc)
    * ((ReactorA.uG(z)/ReactorA.uL(z)+1)
    / (0.49*ReactorA.uG(z)/ReactorA.uL(z)+1)) ^ 3
    * (((150/36) * (6 * (1-ReactorA.phi_bed)/ReactorA.Dcata
    + 4/ReactorA.DTube)^2) * ReactorA.miL(z) * ReactorA.uL(z)
    + ((1.75/6) * (6 * (1-ReactorA.phi_bed)/ReactorA.Dcata
    + 4/ReactorA.DTube)) * ReactorA.rho_liquid(z+1) * ReactorA.uL
(z)^2);

```

```

"Reaction k calculation"
ReactorA.k(:,z) = (ReactorA.k0(:) * 'kg/(kg*h)' / ReactorA.rho_liquid(z
+1)) *
                                exp((-ReactorA.Ea(:) * 'kJ/
                                kmol' / (8.314 * 'J/(mol*K)'
                                )) *
                                (1/ReactorA.str(z+1).T -
                                1/(417 * 'K')));

"Reaction Rate"
# 1. Trans-1,3-Pentadiene + H2 = trans-2-Pentene
# 2. Trans-2-Pentene + H2 = n-Pentane
# 3. 1,3-Cyclopentadiene + H2 = Cyclopentene
# 4. Cyclopentene + H2 = Cyclopentane
# 5. 1-Methyl-1,3-Cyclopentadiene + H2 = Methylcyclopentene
# 6. Methylcyclopentene + H2 = Methylcyclopentane
# 7. Styrene + H2 = Ethylbenzene
# 8. Methylstyrene + H2 = 1-Methyl-3-Ethylbenzene
# 9. Dyclopentadiene + H2 = Dihydrodicyclopentadiene
# 10. Methylidicyclopentadiene + H2 = Methylidihydrodicyclopentadiene (
This reaction is ignored)
ReactorA.r(1,z) = ReactorA.k(1,z) * ReactorA.CS(8,z);
ReactorA.r(2,z) = ReactorA.k(2,z) * ReactorA.CS(7,z);
ReactorA.r(3,z) = ReactorA.k(3,z) * ReactorA.CS(15,z);
ReactorA.r(4,z) = ReactorA.k(4,z) * ReactorA.CS(10,z);
ReactorA.r(5,z) = ReactorA.k(5,z) * ReactorA.CS(11,z);
ReactorA.r(6,z) = ReactorA.k(6,z) * ReactorA.CS(14,z);
ReactorA.r(7,z) = ReactorA.k(7,z) * ReactorA.CS(21,z);
ReactorA.r(8,z) = ReactorA.k(8,z) * ReactorA.CS(25,z);
ReactorA.r(9,z) = ReactorA.k(9,z) * ReactorA.CS(27,z);

"Mears criterion"
# Mears (1971) - Tests for Transport Limitations in Experimental
Catalytic Reactors
# If this is less than 0.15, mass transfer from the gas phase to
catalyst surface can be neglected
ReactorA.omega(1,z) = (ReactorA.r(1,z) * ReactorA.rho_bed * (ReactorA.
Dcata/2)) / (ReactorA.KLSi(8,z) * ReactorA.CL(8,z));
ReactorA.omega(2,z) = (ReactorA.r(2,z) * ReactorA.rho_bed * (ReactorA.
Dcata/2)) / (ReactorA.KLSi(7,z) * ReactorA.CL(7,z));
ReactorA.omega(3,z) = (ReactorA.r(3,z) * ReactorA.rho_bed * (ReactorA.
Dcata/2)) / (ReactorA.KLSi(15,z) * ReactorA.CL(15,z));
ReactorA.omega(4,z) = (ReactorA.r(4,z) * ReactorA.rho_bed * (ReactorA.
Dcata/2)) / (ReactorA.KLSi(10,z) * ReactorA.CL(10,z));
ReactorA.omega(5,z) = (ReactorA.r(5,z) * ReactorA.rho_bed * (ReactorA.
Dcata/2)) / (ReactorA.KLSi(11,z) * ReactorA.CL(11,z));
ReactorA.omega(6,z) = (ReactorA.r(6,z) * ReactorA.rho_bed * (ReactorA.
Dcata/2)) / (ReactorA.KLSi(14,z) * ReactorA.CL(14,z));
ReactorA.omega(7,z) = (ReactorA.r(7,z) * ReactorA.rho_bed * (ReactorA.
Dcata/2)) / (ReactorA.KLSi(21,z) * ReactorA.CL(21,z));
ReactorA.omega(8,z) = (ReactorA.r(8,z) * ReactorA.rho_bed * (ReactorA.
Dcata/2)) / (ReactorA.KLSi(25,z) * ReactorA.CL(25,z));
ReactorA.omega(9,z) = (ReactorA.r(9,z) * ReactorA.rho_bed * (ReactorA.
Dcata/2)) / (ReactorA.KLSi(27,z) * ReactorA.CL(27,z));

```

"Lumped compounds calculation"

```

ReactorA.xparafins(z) = ReactorA.str(z+1).x(2) + ReactorA.str(z+1).x
(3)
                                + ReactorA.str(z+1).x(4) +
                                ReactorA.str(z+1).x(5)
                                + ReactorA.str(z+1).x(6) +
                                ReactorA.str(z+1).x(9)
                                + ReactorA.str(z+1).x(12) +
                                ReactorA.str(z+1).x(13)
                                + ReactorA.str(z+1).x(17) +
                                ReactorA.str(z+1).x(19)
                                + ReactorA.str(z+1).x(23);
ReactorA.xolefins(z) = ReactorA.str(z+1).x(7) + ReactorA.str(z+1).x
(10)
                                + ReactorA.str(z+1).x(14) +
                                ReactorA.str(z+1).z(26);
ReactorA.xdienes(z) = ReactorA.str(z+1).x(8) + ReactorA.str(z+1).x
(11)
                                + ReactorA.str(z+1).x(15) +
                                ReactorA.str(z+1).x(27);
ReactorA.xaromatics(z) = ReactorA.str(z+1).x(16) + ReactorA.str(z+1).x
(18)
                                + ReactorA.str(z+1).x(22) +
                                ReactorA.str(z+1).x(20)
                                + ReactorA.str(z+1).x(24) +
                                ReactorA.str(z+1).x(21)
                                + ReactorA.str(z+1).z(25);
ReactorA.CLparafins(z) = ReactorA.xparafins(z)
                                /ReactorA.vol_liquid(z+1);
ReactorA.CLolefins(z) = ReactorA.xolefins(z)
                                /ReactorA.vol_liquid(z+1);
ReactorA.CLdienes(z) = ReactorA.xdienes(z)
                                /ReactorA.vol_liquid(z+1);
ReactorA.CLaromatics(z) = ReactorA.xaromatics(z)
                                /ReactorA.vol_liquid(z+1);

ReactorA.zC1C4(z) = ReactorA.str(z+1).z(2) +
ReactorA.str(z+1).z(3) + ReactorA.str(z+1).z(4)
                                + ReactorA.str(z+1).z(5);
ReactorA.zC6C9(z) = ReactorA.str(z+1).z(17) +
ReactorA.str(z+1).z(19) + ReactorA.str(z+1).z(23)
                                + ReactorA.str(z+1).z(13);
ReactorA.zBTX(z) = ReactorA.str(z+1).z(16) +
ReactorA.str(z+1).z(18) + ReactorA.str(z+1).z(22);
ReactorA.zdienesC5C6(z) = ReactorA.str(z+1).z(8) + ReactorA.str
(z+1).z(15) + ReactorA.str(z+1).z(11);
ReactorA.zolefinsC5C6(z) = ReactorA.str(z+1).z(7) + ReactorA.str
(z+1).z(10) + ReactorA.str(z+1).z(14);
ReactorA.zparafinsC5C6(z) = ReactorA.str(z+1).z(6) + ReactorA.str(z
+1).z(9) + ReactorA.str(z+1).z(12);
ReactorA.zstyrenes(z) = ReactorA.str(z+1).z(21) + ReactorA.
str(z+1).z(25);
ReactorA.zaromatics(z) = ReactorA.str(z+1).z(20) + ReactorA.
str(z+1).z(24);
ReactorA.zDCD(z) = ReactorA.str(z+1).z(27);

```

```

ReactorA.zHDCD(z) = ReactorA.str(z+1).z(26);
ReactorA.ztotal(z) = ReactorA.zC1C4(z) + ReactorA.
    zC6C9(z) + ReactorA.zBTX(z) + ReactorA.zdienesC5C6(z)
    + ReactorA.zolefinsC5C6(z)
    + ReactorA.zparafinsC5C6(z)
    + ReactorA.zstyrenes(z) +
    ReactorA.zaromatics(z)
    + ReactorA.zDCD(z) +
    ReactorA.zHDCD(z) +
    ReactorA.str(z+1).z(1);

    "Heat of reaction"
ReactorA.Hr(:,z) = 1.10*[1.058, 1.155, 1.016, 1.102, 1.038, 1.013,
    1.158, 1.161, 1.161]*1e5 * 'kJ/kmol';

    "Flow regime validation"
# Ranade, Vivek V; Chaudhari, Raghunath V.; Gunjal, Prashant R. (2011)
- Trickle Bed Reactors
ReactorA.lambda(z) = sqrt((ReactorA.rho_vapour(z)/ReactorA.rhoAir)
    *(ReactorA.rho_liquid(z)/ReactorA.
    rhoWater));

ReactorA.psi(z) = (ReactorA.sigmaWater/ReactorA.sigmaL(z))*((ReactorA
    .miL(z)
    /ReactorA.miWater)*(ReactorA.rhoWater/
    ReactorA.rho_liquid(z))^2);

ReactorA.Y(z) = ((ReactorA.rho_liquid(z)*ReactorA.uL(z))/(ReactorA.
    rho_vapour(z)
    *ReactorA.uG(z)))*ReactorA.lambda(z)*ReactorA
    .psi(z);
ReactorA.X(z) = ReactorA.uG(z)*ReactorA.rho_vapour(z)/(ReactorA.
    lambda(z)*ReactorA.phi_bed);

end

#=====Reactor B=====

    for z in [1:ReactorB.NDisc] do

        "Reynolds calculation"
# Velocities recommended by Froment (volumetric flow/reactor cross-
section area)
ReactorB.miG(z) = PP.VapourViscosity(ReactorB.str(z+1).T, ReactorB.
    str(z+1).P, ReactorB.str(z+1).z);
ReactorB.uG(z) = ReactorB.str(z+1).F*ReactorB.vol_vapour(z+1)*(
    ReactorB.str(z+1).v)
    /((ReactorB.Across_tube));
ReactorB.ReG(z) = ReactorB.rho_vapour(z+1)*ReactorB.uG(z)*ReactorB.
    Dcata/ReactorB.miG(z);

```

```

ReactorB.miL(z) = PP.LiquidViscosity(ReactorB.str(z+1).T, ReactorB.
    str(z+1).P, ReactorB.str(z+1).z);
ReactorB.uL(z) = ReactorB.str(z+1).F*ReactorB.vol_liquid(z+1)*(1-
    ReactorB.str(z+1).v)
    /((ReactorB.Across_tube));
ReactorB.ReL(z) = ReactorB.rho_liquid(z+1)*ReactorB.uL(z)*ReactorB.
    Ddata/ReactorB.miL(z);
ReactorB.GaL(z) = (ReactorB.Ddata^3*9.81*'m/s^2'*ReactorB.rho_liquid(
    z)^2
    /ReactorB.miL(z)^2);

#   "Peclet number"
#   Cassanello, M. C. (1992) Effect of the liquid axial dispersion on the
#   behavior of fixed bed three phase reactors
#   ReactorB.PeL(z) = (ReactorB.L_total/ReactorB.Ddata)*2.3*ReactorB.ReL(
#   z)^0.33
#
#   *ReactorB.GaL(z)^(-0.19);

    "Weber number for liquid phase"
ReactorB.WeL(z) = ReactorB.rho_liquid(z+1)*ReactorB.uL(z)^2*ReactorB.
    Ddata/ReactorB.sigmaL(z);

    "Lockhart-Martinelli number"
#   Lockhart, R. W., Martinelli, R. C. (1949) - Proposed correlation of
#   data for isothermal two-phase, two-component flow in pipes
    ReactorB.XG(z) = (ReactorB.uG(z)/ReactorB.uL(z))*sqrt(ReactorB.
    rho_liquid(z+1)/ReactorB.rho_vapour(z+1));

    "Liquid and gas Hold-up"
#   Larachi, F. (1991) - Experimental study of a trickle-bed reactor
#   operating at high pressure: two-phase pressure drop and liquid
#   saturation
    log(1-ReactorB.epsilonL(z)/ReactorB.phi_bed) = -(1.22*ReactorB.WeL(z)
    ^0.15)/(ReactorB.ReL(z)^0.2*ReactorB.XG(z)^0.15);
    ReactorB.epsilonG(z) = ReactorB.phi_bed - ReactorB.epsilonL(z);

    "Wetting efficiency"
#   Al-Dahhan, Muthanna & H.Dudukovic, Milorad P. (1995) - Catalyst
#   wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure
    ReactorB.etaCE(z) = 1.104*ReactorB.ReL(z)^(1/3)*((1+(ReactorB.deltaP(
    z)/(ReactorB.L_total/ReactorB.NDisc)
    / (ReactorB.rho_liquid(z+1)*9.81*'m/s^2'
    ))/(ReactorB.GaL(z)))^(1/9);

    "Molecular Diffusivity - Hydrogen"
#   Wilke & Chang (1955) - CORRELATION OF DIFFUSION COEFFICIENTS IN
#   DILUTE SOLUTIONS
    ReactorB.DLi(1,z) / 'cm^2/s' = (7.4e-8*((ReactorB.str(z+1).T)/(1*'K'))
    *((ReactorB.vol_liquid(z)*ReactorB.
    rho_liquid(z+1))
    / (1*'g/mol')^0.5)/(ReactorB.miL(z)/(1*
    'cP'))
    *(vol_liquid_Tb(1)/(1*'m^3/mol')*1e6)
    ^0.6));

```

```

    "Schmidt number - Hydrogen"
    ReactorB.ScLi(1,z) = ReactorB.miL(z)/(ReactorB.rho_liquid(z+1)*
        ReactorB.DLi(1,z));

#    "Surface tension of liquid phase"
    ReactorB.sigmaL(z) = 11e-3*'N/m'+ (9e-3 - 11e-3)*'N/m'/ReactorA.NDisc
        *z;

#    Hirose et al. (1976)- Liquid-to-particle mass transfer in fixed bed
    reactor with cocurrent gas-liquid downflow
    if ReactorB.ReL(z) < 200 then
        "Sherwood number - Hydrogen"
        ReactorB.ShLi(1,z)*ReactorB.phi_bed = 0.8*(ReactorB.ReL(z))^0.5
            *ReactorB.ScLi(1,z)^(1/3);
    else
        "Sherwood number - Hydrogen"
        ReactorB.ShLi(1,z)*ReactorB.phi_bed = 0.53*(ReactorB.ReL(z))
            ^0.58
            *ReactorB.ScLi(1,z)^(1/3);
    end

    "Mass transfer coefficient - Hydrogen"
    ReactorB.KLSi(1,z) = ReactorB.ShLi(1,z)*ReactorB.DLi(1,z)/ReactorB.
        Dcata;

    "Equation for mass transfer resistance on liquid-solid interface -
        Hydrogen"
    ReactorB.KLSi(1,z)*ReactorB.Aspecificcata
        *(-ReactorB.CL(1,z)+ReactorB.CS(1,z)) =
    ReactorB.rho_bed*sum(ReactorB.stoic(1,:)*ReactorB.r(:,z));

    for c in [2:NComp] do

        "Diffusivity"
#        Wilke & Chang (1955)- CORRELATION OF DIFFUSION
        COEFFICIENTS IN DILUTE SOLUTIONS
        ReactorB.DLi(c,z) / 'cm^2/s' = (7.4e-8*((ReactorB.str(z+1)
            .T)/(1*'K'))
            *((ReactorB.vol_liquid(z)*ReactorB.
                rho_liquid(z+1))
            / (1*'g/mol')^0.5)/(ReactorB.miL(z)/(1*
                'cP'))
            *(vol_liquid_Tb(c)/(1*'m^3/mol')*1e6
                ^0.6));

        "Schmidt number"
        ReactorB.ScLi(c,z) = ReactorB.miL(z)/(ReactorB.rho_liquid
            (z+1)*ReactorB.DLi(c,z));

#        Hirose et al. (1976)
        if ReactorB.ReL(z) < 200 then
            "Sherwood number"
            ReactorB.ShLi(c,z)*ReactorB.phi_bed = 0.8*(ReactorB
                .ReL(z))^0.5

```

```

*ReactorB.ScLi(c,z)^(1/3);
else
  "Sherwood number"
  ReactorB.ShLi(c,z)*ReactorB.phi_bed = 0.53*(
    ReactorB.ReL(z))^0.58
  *ReactorB.ScLi(c,z)^(1/3);
end

"Mass transfer coefficient"
ReactorB.KLSi(c,z) = ReactorB.ShLi(c,z)*ReactorB.DLi(c,z)
  /ReactorB.Dcata;

"Equation for mass transfer resistance on liquid-solid
interface"
ReactorB.KLSi(c,z)*ReactorB.Aspecificcata
*(-ReactorB.CL(c,z)+ReactorB.CS(c,z)) =
ReactorB.rho_bed*sum(ReactorB.stoic(c,:)*ReactorB.r(:,z)
);

end

"Pressure profile"
ReactorB.str(z+1).P = ReactorB.str(z).P; # - ReactorB.deltaP(z);

"Pressure drop"
# Benkrid et al.(1997) - Prediction of pressure drop and liquid
saturation in trickle-bed
# reactors operated in high interaction regimes
ReactorB.deltaP(z) = (1/ReactorB.phi_bed^3)*(ReactorB.L_total/
  ReactorB.NDisc)
  *((ReactorB.uG(z)/ReactorB.uL(z)+1)
  / (0.49*ReactorB.uG(z)/ReactorB.uL(z)+1))^3
  *((150/36*(6*(1-ReactorB.phi_bed)/ReactorB.Dcata
  + 4/ReactorB.DTube)^2)*ReactorB.miL(z)*ReactorB.uL(z)
  + (1.75/6*(6*(1-ReactorB.phi_bed)/ReactorB.Dcata
  + 4/ReactorB.DTube))*ReactorB.rho_liquid(z+1)*ReactorB.uL
  (z)^2);

"Reaction k calculation"
ReactorB.k(:,z) = (ReactorB.k0(:)*'kg/(kg*h)'/ReactorB.rho_liquid(z
+1))*
  exp((-ReactorB.Ea(:)*'kJ/
  kmol'/(8.314*'J/(mol*K)'
  ))*
  (1/ReactorB.str(z+1).T -
  1/(417*'K')));

"Reaction Rate"
# 1. Trans-1,3-Pentadiene + H2 = trans-2-Pentene
# 2. Trans-2-Pentene + H2 = n-Pentane
# 3. 1,3-Cyclopentadiene + H2 = Cyclopentene
# 4. Cyclopentene + H2 = Cyclopentane
# 5. 1-Methyl-1,3-Cyclopentadiene + H2 = Methylcyclopentene
# 6. Methylcyclopentene + H2 = Methylcyclopentane
# 7. Styrene + H2 = Ethylbenzene
# 8. Methylstyrene + H2 = 1-Methyl-3-Ethylbenzene

```

```

# 9. Dyciclopentadiene + H2 = Dihydrodicyclopentadiene
# 10. Methyldicyclopentadiene + H2 = Methyldihydrodicyclopentadiene (
This reaction is ignored.)
ReactorB.r(1,z) = ReactorB.k(1,z)*ReactorB.CS(8,z);
ReactorB.r(2,z) = ReactorB.k(2,z)*ReactorB.CS(7,z);
ReactorB.r(3,z) = ReactorB.k(3,z)*ReactorB.CS(15,z);
ReactorB.r(4,z) = ReactorB.k(4,z)*ReactorB.CS(10,z);
ReactorB.r(5,z) = ReactorB.k(5,z)*ReactorB.CS(11,z);
ReactorB.r(6,z) = ReactorB.k(6,z)*ReactorB.CS(14,z);
ReactorB.r(7,z) = ReactorB.k(7,z)*ReactorB.CS(21,z);
ReactorB.r(8,z) = ReactorB.k(8,z)*ReactorB.CS(25,z);
ReactorB.r(9,z) = ReactorB.k(9,z)*ReactorB.CS(27,z);

"Mears criterion"
# Mears (1971) - Tests for Transport Limitations in Experimental
Catalytic Reactors
# If this is less than 0.15, mass transfer from the gas phase to
catalyst surface can be neglected
ReactorB.omega(1,z) = (ReactorB.r(1,z)*ReactorB.rho_bed*(ReactorB.
Dcata/2))/(ReactorB.KLSi(8,z)*ReactorB.CL(8,z));
ReactorB.omega(2,z) = (ReactorB.r(2,z)*ReactorB.rho_bed*(ReactorB.
Dcata/2))/(ReactorB.KLSi(7,z)*ReactorB.CL(7,z));
ReactorB.omega(3,z) = (ReactorB.r(3,z)*ReactorB.rho_bed*(ReactorB.
Dcata/2))/(ReactorB.KLSi(15,z)*ReactorB.CL(15,z));
ReactorB.omega(4,z) = (ReactorB.r(4,z)*ReactorB.rho_bed*(ReactorB.
Dcata/2))/(ReactorB.KLSi(10,z)*ReactorB.CL(10,z));
ReactorB.omega(5,z) = (ReactorB.r(5,z)*ReactorB.rho_bed*(ReactorB.
Dcata/2))/(ReactorB.KLSi(11,z)*ReactorB.CL(11,z));
ReactorB.omega(6,z) = (ReactorB.r(6,z)*ReactorB.rho_bed*(ReactorB.
Dcata/2))/(ReactorB.KLSi(14,z)*ReactorB.CL(14,z));
ReactorB.omega(7,z) = (ReactorB.r(7,z)*ReactorB.rho_bed*(ReactorB.
Dcata/2))/(ReactorB.KLSi(21,z)*ReactorB.CL(21,z));
ReactorB.omega(8,z) = (ReactorB.r(8,z)*ReactorB.rho_bed*(ReactorB.
Dcata/2))/(ReactorB.KLSi(25,z)*ReactorB.CL(25,z));
ReactorB.omega(9,z) = (ReactorB.r(9,z)*ReactorB.rho_bed*(ReactorB.
Dcata/2))/(ReactorB.KLSi(27,z)*ReactorB.CL(27,z));

"Lumped compounds calculation"
ReactorB.xparafins(z) = ReactorB.str(z+1).x(2) + ReactorB.str(z+1).x
(3)
+ ReactorB.str(z+1).x(4) +
ReactorB.str(z+1).x(5)
+ ReactorB.str(z+1).x(6) +
ReactorB.str(z+1).x(9)
+ ReactorB.str(z+1).x(12) +
ReactorB.str(z+1).x(13)
+ ReactorB.str(z+1).x(17) +
ReactorB.str(z+1).x(19)
+ ReactorB.str(z+1).x(23);
ReactorB.xolefins(z) = ReactorB.str(z+1).x(7) + ReactorB.str(z+1).x
(10)
+ ReactorB.str(z+1).x(14) +
ReactorB.str(z+1).z(26);
ReactorB.xdienes(z) = ReactorB.str(z+1).x(8) + ReactorB.str(z+1).x
(11)

```

```

+ ReactorB.str(z+1).x(15) +
  ReactorB.str(z+1).x(27);
ReactorB.xaromatics(z) = ReactorB.str(z+1).x(16) + ReactorB.str(z+1).x
(18)
+ ReactorB.str(z+1).x(22) +
  ReactorB.str(z+1).x(20)
+ ReactorB.str(z+1).x(24) +
  ReactorB.str(z+1).x(21)
+ ReactorB.str(z+1).z(25);
ReactorB.CLparafins(z) = ReactorB.xparafins(z)
  /ReactorB.vol_liquid(z+1);
ReactorB.CLolefins(z) = ReactorB.xolefins(z)
  /ReactorB.vol_liquid(z+1);
ReactorB.CLdienes(z) = ReactorB.xdienes(z)
  /ReactorB.vol_liquid(z+1);
ReactorB.CLaromatics(z) = ReactorB.xaromatics(z)
  /ReactorB.vol_liquid(z+1);

ReactorB.zC1C4(z) = ReactorB.str(z+1).z(2) +
  ReactorB.str(z+1).z(3) + ReactorB.str(z+1).z(4)
  + ReactorB.str(z+1).z(5);
ReactorB.zC6C9(z) = ReactorB.str(z+1).z(17) +
  ReactorB.str(z+1).z(19) + ReactorB.str(z+1).z(23)
  + ReactorB.str(z+1).z(13);
ReactorB.zBTX(z) = ReactorB.str(z+1).z(16) +
  ReactorB.str(z+1).z(18) + ReactorB.str(z+1).z(22);
ReactorB.zdienesC5C6(z) = ReactorB.str(z+1).z(8) + ReactorB.str
(z+1).z(15) + ReactorB.str(z+1).z(11);
ReactorB.zolefinsC5C6(z) = ReactorB.str(z+1).z(7) + ReactorB.str
(z+1).z(10) + ReactorB.str(z+1).z(14);
ReactorB.zparafinsC5C6(z) = ReactorB.str(z+1).z(6) + ReactorB.str(z
+1).z(9) + ReactorB.str(z+1).z(12);
ReactorB.zstyrenes(z) = ReactorB.str(z+1).z(21) + ReactorB.
str(z+1).z(25);
ReactorB.zaromatics(z) = ReactorB.str(z+1).z(20) + ReactorB.
str(z+1).z(24);
ReactorB.zDCD(z) = ReactorB.str(z+1).z(27);
ReactorB.zHDCD(z) = ReactorB.str(z+1).z(26);
ReactorB.ztotal(z) = ReactorB.zC1C4(z) + ReactorB.
zC6C9(z) + ReactorB.zBTX(z) + ReactorB.zdienesC5C6(z)
  + ReactorB.zolefinsC5C6(z)
  + ReactorB.zparafinsC5C6
(z)
  + ReactorB.zstyrenes(z) +
  ReactorB.zaromatics(z)
  + ReactorB.zDCD(z) +
  ReactorB.zHDCD(z) +
  ReactorB.str(z+1).z(1);

"Heat of reaction"
ReactorB.Hr(:,z) = 1.10*[1.058, 1.155, 1.016, 1.102, 1.038, 1.013,
  1.158, 1.161, 1.161]*1e5 * 'kJ/kmol';

"Flow regime validation"

```

```

#   Ranade, Vivek V; Chaudhari, Raghunath V.; Gunjal, Prashant R. (2011)
-   Trickle Bed Reactors
ReactorB.lambda(z) = sqrt((ReactorB.rho_vapour(z)/ReactorB.rhoAir)
                          *(ReactorB.rho_liquid(z)/ReactorB.
                            rhoWater));

ReactorB.psi(z) = (ReactorB.sigmaWater/ReactorB.sigmaL(z))*((ReactorB
    .miL(z)
                          /ReactorB.miWater)*(ReactorB.rhoWater/
                          ReactorB.rho_liquid(z))^2);

ReactorB.Y(z) = ((ReactorB.rho_liquid(z)*ReactorB.uL(z))/(ReactorB.
    rho_vapour(z)
                          *ReactorB.uG(z)))*ReactorB.lambda(z)*ReactorB
    .psi(z);
ReactorB.X(z) = ReactorB.uG(z)*ReactorB.rho_vapour(z)/(ReactorB.
    lambda(z)*ReactorB.phi_bed);

end

#===== OPTIONS =====

INITIAL

for z in [2:ReactorA.NDisc+1] do
    ReactorA.str(z).T = 320*'K';
    ReactorA.str(z).z(1:NComp) = Feed.Composition(1:NComp);
end

for z in [2:ReactorB.NDisc+1] do
    ReactorB.str(z).T = 320*'K';
    ReactorB.str(z).z(1:NComp) = Feed.Composition(1:NComp);
end

OPTIONS
Dynamic = true;
TimeStep = 0.01;
TimeEnd = 0.6;
TimeUnit = 'h';

NLASolver(
    RelativeAccuracy = 1e-2,
    AbsoluteAccuracy = 1e-2,
    Maxatbound = 30
);
DAESolver(
    RelativeAccuracy = 1e-2,
    AbsoluteAccuracy = 1e-2
    ,File="sundials"
);

#===== GUESS LINES=====

```

GUESS

```
Feed.T = 366.15 * 'K';
Feed.Outlet.T = 366.15 * 'K';
Feed.P = 5.03E6 * 'Pa';
Feed.Outlet.P = 5.03E6 * 'Pa';
Feed.Outlet.h = -17664.3094 * 'J/mol';
Feed.Outlet.v = 0.1676;
Feed.Composition = [
0.1663, 0.0226, 0.0028, 0.0057, 0.0036, 0.0523, 0.0528, 0.0256,
0.0149, 0.0215, 0.0166, 0.0267, 0.0133, 0.017, 0.0201, 0.2583,
0.0195, 0.1212, 0.0079, 0.0224, 0.0134, 0.0355, 0.0036, 0.0168,
0.0083, 0.0172, 0.014
];
Feed.Outlet.z = [
0.1663, 0.0226, 0.0028, 0.0057, 0.0036, 0.0523, 0.0528, 0.0256,
0.0149, 0.0215, 0.0166, 0.0267, 0.0133, 0.017, 0.0201, 0.2583,
0.0195, 0.1212, 0.0079, 0.0224, 0.0134, 0.0355, 0.0036, 0.0168,
0.0083, 0.0172, 0.014
];
Feed.x = [
0.0263, 0.0111, 0.0024, 0.0059, 0.0041, 0.061, 0.0617, 0.0301,
0.0176, 0.0254, 0.0197, 0.0317, 0.0158, 0.0202, 0.0236, 0.3079,
0.0233, 0.1452, 0.0095, 0.0268, 0.0161, 0.0426, 0.0043, 0.0202,
0.0099, 0.0206, 0.0169
];
Feed.y = [
0.8617, 0.0799, 0.0048, 0.0048, 0.0013, 0.0086, 0.0084, 0.0032,
0.0015, 0.0025, 9.41249E-4, 0.002, 7.81622E-4, 8.75734E-4, 0.0024,
0.0122, 6.54282E-4, 0.0024, 1.22985E-4, 2.10365E-4, 9.61223E-5,
2.59822E-4, 2.57352E-5, 6.75226E-5, 3.13569E-5, 6.34623E-5,
5.19334E-5
];

Quench.F = 719.2228 * 'mol/s';
Quench.T = 366.15 * 'K';
Quench.Outlet.T = 366.15 * 'K';
Quench.P = 4.6E6 * 'Pa';
Quench.Outlet.P = 4.6E6 * 'Pa';
Quench.Outlet.h = -27435.2579 * 'J/mol';
Quench.Outlet.v = 0.0207;
Quench.Composition = [
0.0318, 0.035, 0.0029, 0.0049, 0.0033, 0.0622, 0.0868, 0.0027,
0.0297, 0.0353, 0.0021, 0.0307, 0.0162, 0.0254, 2.42408E-4,
0.3087, 0.0232, 0.1417, 0.0091, 0.0408, 8.46181E-4, 0.0415,
0.0045, 0.026, 0.0021, 0.031, 0.0013
];
Quench.Outlet.z = [
0.0318, 0.035, 0.0029, 0.0049, 0.0033, 0.0622, 0.0868, 0.0027,
0.0297, 0.0353, 0.0021, 0.0307, 0.0162, 0.0254, 2.42408E-4,
0.3087, 0.0232, 0.1417, 0.0091, 0.0408, 8.46181E-4, 0.0415,
0.0045, 0.026, 0.0021, 0.031, 0.0013
];
Quench.x = [
```

```
0.0164, 0.0311, 0.0029, 0.0005, 0.0034, 0.0634, 0.0886, 0.0028,  
    0.0303, 0.036, 0.0021, 0.0313, 0.0165, 0.0259, 2.47334E-4, 0.3152,  
    0.0237, 0.1447, 0.0093, 0.0416, 8.64079E-4, 0.0424, 0.0046,  
    0.0265, 0.0021, 0.0317, 0.0014  
];  
Quench.y = [  
0.7594, 0.2157, 0.0042, 0.0024, 5.53164E-4, 0.0037, 0.005, 1.22804E  
    -4, 0.001, 0.0014, 3.42831E-5, 6.88241E-4, 2.82794E-4, 3.81663E-4,  
    9.85193E-6, 0.0041, 1.97957E-4, 6.60898E-4, 3.03596E-5, 7.63421E  
    -5, 1.17661E-6, 5.6963E-5, 5.8684E-6, 1.76461E-5, 1.32532E-6,  
    2.03447E-5, 8.73844E-7  
];  
  
Quench_zone.Outlet.F = 985.4004 * 'mol/s';  
Quench_zone.Outlet.T = 366.15 * 'K';  
Quench_zone.Outlet.P = 5.03E6 * 'Pa';  
Quench_zone.Outlet.P = 5.03E6 * 'Pa';  
Quench_zone.Outlet.h = -17664.3094 * 'J/mol';  
Quench_zone.Outlet.v = 0.1676;  
Quench_zone.Outlet.z = [  
0.0318, 0.035, 0.0029, 0.0049, 0.0033, 0.0622, 0.0868, 0.0027,  
    0.0297, 0.0353, 0.0021, 0.0307, 0.0162, 0.0254, 2.42408E-4,  
    0.3087, 0.0232, 0.1417, 0.0091, 0.0408, 8.46181E-4, 0.0415,  
    0.0045, 0.026, 0.0021, 0.031, 0.0013  
];  
Quench_zone.Outlet.x = [  
0.0164, 0.0311, 0.0029, 0.0005, 0.0034, 0.0634, 0.0886, 0.0028,  
    0.0303, 0.036, 0.0021, 0.0313, 0.0165, 0.0259, 2.47334E-4, 0.3152,  
    0.0237, 0.1447, 0.0093, 0.0416, 8.64079E-4, 0.0424, 0.0046,  
    0.0265, 0.0021, 0.0317, 0.0014  
];  
Quench_zone.Outlet.y = [  
0.7594, 0.2157, 0.0042, 0.0024, 5.53164E-4, 0.0037, 0.005, 1.22804E  
    -4, 0.001, 0.0014, 3.42831E-5, 6.88241E-4, 2.82794E-4, 3.81663E-4,  
    9.85193E-6, 0.0041, 1.97957E-4, 6.60898E-4, 3.03596E-5, 7.63421E  
    -5, 1.17661E-6, 5.6963E-5, 5.8684E-6, 1.76461E-5, 1.32532E-6,  
    2.03447E-5, 8.73844E-7  
];
```

end
