



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**DANIEL CÍCERO PELISSARI**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO SOBRE O  
ESCOAMENTO GÁS-SÓLIDO E RENDIMENTO DO RISER DE FCC VIA CFD E  
ANÁLISE ESTATÍSTICA**

**CAMPINAS**

**2019**

**DANIEL CÍCERO PELISSARI**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO SOBRE O  
ESCOAMENTO GÁS-SÓLIDO E RENDIMENTO DO RISER DE FCC VIA CFD E  
ANÁLISE ESTATÍSTICA**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia  
Química da Universidade Estadual de  
Campinas como parte dos requisitos exigidos  
para a obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Milton Mori

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA  
PELO ALUNO DANIEL CÍCERO PELISSARI,  
E ORIENTADA PELO PROF. DR. MILTON  
MORI

**CAMPINAS**

**2019**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 1603274

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

P363e Pelissari, Daniel Cícero, 1989-  
Estudo da influência das condições de operação sobre o escoamento gás-sólido e rendimento do riser de FCC via CFD e análise estatística / Daniel Cícero Pelissari. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Milton Mori.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Otimização. 2. Fluidodinâmica. 3. Arrasto (Aerodinâmica). 4. Craqueamento catalítico. I. Mori, Milton, 1947-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

#### Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Study of the influence of operating conditions on gas-solid flow and FCC riser yield via CFD and statistical analysis

**Palavras-chave em inglês:**

Optimization

Fluid dynamic

Drag (Aerodynamics)

catalytic cracking

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Doutor em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Milton Mori [Orientador]

Henry França Meier

Waldir Pedro Martignoni

João Lameu da Silva Júnior

Gabriela Cantarelli Lopes

**Data de defesa:** 01-04-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Daniel Cícero Pelissari e aprovada em 01 de Abril de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

**Prof. Dr. Milton Mori (Orientador)**  
FEQ/UNICAMP

**Prof. Dr. Henry França Meier**  
Fundação Universidade Regional de Blumenau

**Prof. Dr. Waldir Pedro Martignoni**  
Fundação Universidade Regional de Blumenau / FURB

**Prof. Dr. João Lameu da Silva Júnior**  
IFSULDEMINAS – Campus Pouso Alegre

**Prof. Dra. Gabriela Cantarelli Lopes**  
DEQ/UFSCar

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros da banca examinadora encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

## **Dedicatória**

Dedico este trabalho a todos que sempre me apoiaram e quiseram meu bem, em especial aos meus pais Daniel e Izabel, por sempre me incentivarem a estudar e por todo o apoio, à minha irmã Taísa e sua família, que sempre me ajudaram, e à minha namorada Emanuelle e sua família, por estarem ao meu lado em todos os momentos.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por me guiar e me ajudar nas minhas escolhas.

À minha família por sempre me apoiar, incentivar e me amar.

À minha namorada por me ajudar e me apoiar.

Ao Professor Milton Mori pela oportunidade, confiança, orientação e suporte dado neste trabalho.

Aos colegas do LPQGe, pela ajuda e pelos momentos que passamos juntos. Em especial ao Helver por ter muito me ajudado e ter sido de grande importância na realização deste trabalho.

À PETROBRAS pelo suporte financeiro.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

No processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC), as frações pesadas do petróleo são convertidas em produtos comercialmente mais relevantes, como gasolina e diesel. Uma das vantagens desse processo é sua flexibilidade, que possibilita ajustar o perfil de produtos à demanda de mercado, através do controle das variáveis operacionais. Além disso, essas variáveis operacionais podem ser ajustadas de acordo com a composição da carga. Desta forma, o presente trabalho avaliou a influência das variáveis operacionais sobre a conversão da carga e sobre o rendimento de diesel e de gasolina. Para tal, simulou-se um escoamento gás-sólido reativo tridimensional baseado em uma abordagem Eulerian-Eulerian. Para representar de forma mais fidedigna o processo de FCC, os aspectos fluidodinâmicos e cinéticos do processo foram avaliados, tais como a influência dos modelos de arraste e de turbulência, modelos de desativação do catalisador e a incorporação da formação do coque no catalisador. Foi possível observar que, tanto os modelos de arraste quanto os modelos de turbulência, influenciam na fluidodinâmica e na performance do riser, sendo também observado que se faz necessário um estudo em conjunto desses parâmetros. A análise da incorporação do fenômeno de formação do coque no catalisador mostrou influência nas simulações em que foi utilizado o modelo de desativação em função do teor de coque. O estudo de sensibilidade da performance do riser para diferentes condições operacionais mostrou que as variáveis operacionais devem ser analisadas juntas para melhor determinação das condições operacionais ótimas. Além disso, foram gerados meta-modelos, os quais relacionam o rendimento de diesel, gasolina e conversão da carga com a composição da carga, temperatura do catalisador, relação catalisador/óleo e porcentagem de vapor. Em geral, os resultados obtidos no presente trabalho salientam a importância do estudo dos modelos fluidodinâmicos e cinéticos a serem aplicados nas simulações FCC, uma vez que influenciam o desempenho do riser.

Palavras Chaves: otimização, riser, modelos de arraste, FCC, gasolina

## **ABSTRACT**

In the fluidized catalytic cracking (FCC) process, heavy petroleum fractions are converted into more relevant commercial products such as gasoline and diesel. One of the advantages of this process is its flexibility, which makes it possible to adjust the product profile to the market demand, by controlling the operational variables. In addition, these operational variables can be adjusted according to the composition of the feedstock. Thus, the present work evaluated the influence of the operational variables on the feedstock conversion and on the yield of diesel and gasoline. For this, a three-dimensional reactive gas-solid flow was simulated based on an Eulerian-Eulerian approach. In order to more accurately represent the FCC process, the fluid dynamic and kinetic aspects of the process, such as the influence of drag and turbulence models, catalyst deactivation models and the incorporation of coke formation in the catalyst were evaluated. It was possible to observe that both the drag models and the turbulence models influenced the fluid dynamics and the performance of the riser, being also observed that a joint study of these parameters is necessary. The analysis of the incorporation of the coke formation in the catalyst showed influence in the simulations in which the deactivation model was used as a function of the coke content. The sensitivity study of the riser performance for different operating conditions showed that the operational variables should be analyzed together for better determination of optimal operating conditions. In addition, meta-models were generated, relating the diesel, gasoline and feed conversion to feed composition, catalyst temperature, catalyst/oil ratio and steam percentage. In general, the results obtained in the present work emphasize the importance of the study of the fluid dynamic and kinetic models to be applied in the FCC simulations, since they influenced the performance of the riser.

**Keywords:** optimization, riser, drag models, FCC, gasoline

## Lista de Figuras

Figura 1- Ilustração do processo de craqueamento catalítico. (Fonte: ERTHAL, 2003) .....	21
Figura 2 - Secção de conversão da unidade de FCC.(Adaptado de VOGT e WECKUYSEN, 2015).....	22
Figura 3 - Geometria, dimensões e condições operacionais típicas do riser de FCC.(Fonte:Do autor).....	23
Figura 4 - Distribuição da fase sólida e formação de cluster. Adaptado de George (2005). ....	24
Figura 5- Padrão Core- Annulus ( NERI e GIDASPOW, 2000).....	25
Figura 6 - Tipos de perfil axial. Adaptado de Wang (2013).....	26
Figura 7 - Ilustração de sistema homogêneo e sistema heretogêneo. Adaptado de Armellini (2015). ....	30
Figura 8 - Comparação entre os modelos de arraste feita por Armellini (2015). Adaptado de Armellini (2015). ....	33
Figura 9 - Modelo cinético de 3-lumps. ....	34
Figura 10 - Modelo cinético 10-lumps de Jacob et al. (1976). Adaptado de Barbosa (2012)..	35
Figura 11 - Modelo cinético de 4-lumps de Yen et al. (1987). ....	36
Figura 12 - Modelos cinéticos de 5-lumps: a) Juarez et al. (1997) e b) Pitault et al. (1994). ...	36
Figura 13 - Modelo de 11-lumps de Barbosa (2012). Adapitado de Barbosa (2012).....	37
Figura 14 - Modelos de turbulência disponíveis no ANSYS CFX-14. Fonte Vergel (2013). .	49
Figura 15- Modelo de 12 lumps. (Wu et al., 2009) .....	52
Figura 16 - Geometria e dimensões do riser de Parssinen e Zhu (2001).....	56
Figura 17 - Detalhamento da malha: a) Fundo, b) topo e c) seção transversal da entrada. ....	57
Figura 18 - Geometria e dimensões do riser de Chang et al. (2012). ....	59

Figura 19 - Geometria e dimensões do riser para análise dos modelos de arraste e turbulência. .....	65
Figura 20 - Malha utilizada na Etapa 4 do estudo. ....	66
Figura 21 - Planejamento de Box-Behnken para três variáveis. Fonte soccol (2016).....	67
Figura 22 - Comparação do perfil de fração de sólidos com os dados experimentais de Parssinen e Zhu (2001). ....	72
Figura 23 - Comparação do perfil de fração de sólidos com os dados Parssinen e Zhu (2001). .....	74
Figura 24 - Comparação do perfil de velocidade do sólidos com os dados Parssinen e Zhu (2001). ....	77
Figura 25 - Comparação do perfil de velocidade do sólidos com os dados Parssinen e Zhu (2001). ....	78
Figura 26 - Perfil de contornos da fração volumétrica do catalisador em plano axial e planos transversais em diferentes alturas. ....	81
Figura 27 - Perfil de velocidade ao longo da altura e vetores de velocidade em diferentes alturas. ....	82
Figura 28 - Perfil de contorno da temperatura da fase gasosa. ....	83
Figura 29 - Conversão da carga e rendimento dos produtos ao longo da altura. ....	84
Figura 30 - Comparação da fração volumétrica do catalisador, fluxo de coque e porcentagem de coque no catalisador na altura de 25 m: a) Caso 1: coque na fase sólida e b) Caso 2: coque na fase gás.....	85
Figura 31 - Perfil de fração mássica axial para os modelos de desativação em função do tempo e em função da porcentagem de coque. ....	88
Figura 32 - Atividade do catalisador em função da porcentagem de coque no catalisador para diferentes funções de desativação.....	89

Figura 33 - Tempo de residência e porcentagem de coque do catalisador ao longo da altura do riser. ....	90
Figura 34 - Atividade do catalisador ao longo da altura do riser para modelo de desativação em função do tempo de residência e do teor de coque do catalisador. ....	91
Figura 35 - Comparação do perfil de fração volumétrica do catalisador e conversão da carga ao longo da altura do caso C4 para os diferentes modelos fluidodinâmicos. ....	92
Figura 36 - Comparação do perfil de fração volumétrica do catalisador e conversão da carga ao longo da altura do caso C13 para os diferentes modelos fluidodinâmicos. ....	93
Figura 37 - Rendimento de gasolina para diferentes cargas e condições operacionais. ....	96
Figura 38 - Rendimento de gasolina em função da temperatura e relação catalisador/carga para a) 5% de vapor, b) 6,5 % de vapor e c) 8% de vapor. ....	97
Figura 39 - Rendimento da gasolina em função da temperatura e relação catalisador/carga para a) 5% de vapor, b) 6,5 % de vapor e c) 8% de vapor. ....	99
Figura 40 - Rendimento da gasolina em função da temperatura e relação catalisador/carga para a) 5% de vapor, b) 6,5 % de vapor e c) 8% de vapor. ....	101
Figura 41 - Rendimento de gasolina ao longo da altura para diferentes cargas e condições operacionais. ....	103
Figura 42 - Rendimento de diesel para diferentes cargas e condições operacionais. ....	104
Figura 43 - Rendimento do diesel em função da porcentagem de vapor e relação catalisador/carga à a) 890,15 K, b) 1001,15 K de vapor e c) 1113,15 K. ....	105
Figura 44 - Rendimento do diesel em função da porcentagem de vapor e relação catalisador/carga à a) 890,15 K, b) 1001,15 K de vapor e c) 1113,15 K. ....	107
Figura 45 - Rendimento do diesel em função da porcentagem de vapor e relação catalisador/carga à a) 890,15 K, b) 1001,15 K de vapor e c) 1113,15 K. ....	109
Figura 46 - Rendimento de diesel ao longo da altura para diferentes cargas e condições operacionais. ....	111

Figura 47 – Porcentagem de carga não convertida para diferentes cargas e condições operacionais.....	113
Figura 48 - Carga não convertida em função da temperatura e relação catalisador/carga para a) 5% de vapor, b) 6,5 % de vapor e c) 8% de vapor. ....	114
Figura 49 – Carga não convertida em função da temperatura e relação catalisador/carga para a) 5% de vapor, b) 6,5 % de vapor e c) 8% de vapor. ....	115
Figura 50 - Carga não convertida em função da temperatura e relação catalisador/carga para a) 5% de vapor, b) 6,5 % de vapor e c) 8% de vapor. ....	117
Figura 51 – Porcentagem de carga não convertida ao longo da altura para diferentes cargas e condições operacionais.....	119
Figura 52 - Rendimento de coque ao longo da altura para diferentes cargas e condições operacionais.....	120

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Modelos de desativação do catalisador. ....	38
Tabela 2 - Constantes de desativação do catalisador reportados por Xiong et al. (2015). ....	38
Tabela 3- Lumps do modelo cinético de Wu et al. (2009). ....	52
Tabela 4- Constantes cinéticas e energia de ativação do modelo de 12-lumps (Chan et al,2012) .....	54
Tabela 5 - Condições operacionais e propriedades das espécies (Parssinen e Zhu, 2001). ....	56
Tabela 6 - Configurações do <i>solver</i> . ....	57
Tabela 7- Condições iniciais de operação. ....	59
Tabela 8 - Propriedades físicas das espécies reativas, do vapor d'água e do catalisador .....	60
Tabela 9 - Condições de contorno e configurações da simulação. ....	61
Tabela 10 - Variáveis de processo e seus respectivos níveis. ....	68
Tabela 11 - Casos para estudo da influência das variáveis de processo. ....	68
Tabela 12 - Composição da carga para o planejamento de mistura. ....	69
Tabela 13 - Valores de RSD para fração volumétrica de sólidos. ....	75
Tabela 14 - Valores de RSD para velocidade do sólidos. ....	79
Tabela 15 - Comparação entre os resultados da simulação e os dados industriais. ....	86
Tabela 16 - Comparação entre os resultados das simulações com desativação em função da porcentagem de coque e os dados industriais. ....	87
Tabela 17 – Diferença entre os valores obtidos pelo arranjo referência (EMMS-Yang-k- $\epsilon$ ) e os valores obtidos pelos arranjos EMMS-Yang-k- $\omega$ and Gidaspow-k- $\epsilon$ . ....	94
Tabela 18 - Valores de rendimento da gasolina para as diferentes cargas e condições operacionais. ....	95

Tabela 19 - Valores de rendimento da diesel para as diferentes cargas e condições operacionais.....	104
Tabela 20 - Valores porcentagem de carga não convertidapara as diferentes cargas e condições operacionais.....	112
Tabela 21 - Valores dos parâmetros operacionais para atingir o ótimo rendimento de gasolina, diesel e conversão individualmente e, valores para se atingir o ótimo dos três..	122
Tabela 22 - Valores dos coeficientes das equações 56-58.....	123
Tabela 23 - Comparação dos valores previstos pelas equações geradas e os resultados obtidos através da simulação.....	124

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	19
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>20</b>
3.1 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO NO REFINO DE PETRÓLEO .....	20
3.2 DESCRIÇÃO DA SEÇÃO DE CONVERSÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDIZADO 21	
3.2.1 <i>Características do escoamento gás-sólido do Riser.....</i>	<i>24</i>
3.3 FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD) .....	27
3.3.1 <i>Modelagem Fluidodinâmica.....</i>	<i>28</i>
3.3.2 <i>Modelagem Cinética.....</i>	<i>34</i>
3.4 ESTUDO DO RISER DE FCC VIA CFD.....	39
<b>4. MODELAGEM MATEMÁTICA .....</b>	<b>42</b>
4.1 EQUAÇÃO DA CONTINUIDADE .....	42
4.2 EQUAÇÃO DA QUANTIDADE DE MOMENTO .....	42
4.2.1 <i>Modelos de Arraste.....</i>	<i>43</i>
4.3 EQUAÇÕES DE ENERGIA .....	46
4.4 TURBULÊNCIA .....	47
4.4.1 <i>Modelo k-epsilon .....</i>	<i>49</i>
4.4.2 <i>Modelo k-omega .....</i>	<i>50</i>
4.4.3 <i>Modelo SSG.....</i>	<i>50</i>
4.5 MODELO CINÉTICO.....	51
<b>5. METODOLOGIA E CASOS PROPOSTOS .....</b>	<b>55</b>

5.1	ETAPA 1: ESTUDO FLUIDODINÂMICO.....	55
5.2	ETAPA 2: IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO CINÉTICO .....	58
5.3	ETAPA 3: IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO DE DESATIVAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE COQUE	62
5.4	ETAPA 4: ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO MODELO DE ARRASTE SOBRE A CINÉTICA .....	63
5.5	ETAPA 5: ESTUDO ESTATÍSTICO DA INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS E COMPOSIÇÃO DA CARGA .....	66
5.5.1	<i>Planejamento para variáveis de processo.....</i>	66
5.5.2	<i>Planejamento para mistura .....</i>	68
5.5.3	<i>Planejamento “split-plot” .....</i>	69
5.5.4	<i>Otimização da Condição operacional.....</i>	70
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>71</b>
6.1	ESTUDO FLUIDODINÂMICO .....	71
6.1.1	<i>Fração Volumétrica dos sólidos.....</i>	71
6.1.2	<i>Perfil de velocidade do sólido .....</i>	75
6.2	VALIDAÇÃO DO MODELO CINÉTICO E DA FORMAÇÃO DO COQUE NO CATALISADOR .....	79
6.3	IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO DE DESATIVAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE COQUE .....	86
6.4	INFLUÊNCIA DO MODELO DE ARRASTE E TURBULÊNCIA SOBRE A CINÉTICA .....	91
6.5	INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO E COMPOSIÇÃO DA CARGA.....	94
6.5.1	<i>Gasolina .....</i>	94
6.5.2	<i>Diesel.....</i>	103
6.5.3	<i>Carga não convertida.....</i>	111
6.5.4	<i>Otimização.....</i>	120
<b>7.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>125</b>
7.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	127
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>128</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é considerado um dos recursos de maior importância mundial da atualidade, uma vez que alguns dos seus derivados (gasolina e diesel) são responsáveis por movimentar a maioria dos meios de transportes. Além disso, seus derivados apresentam grande diversidade de uso, sendo usados desde a fabricação de plástico até a construção de rodovias. Dentre esses derivados, os combustíveis fósseis são os principais produtos de interesse, com maior destaque para a gasolina e o diesel. Inicialmente, toda a produção de gasolina era oriunda da destilação do óleo cru, dependendo, desta forma, de sua composição. Devido à crescente demanda por este produto, surgiu a necessidade de novas tecnologias que suprissem essa demanda.

Neste contexto, o processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) tem-se destacado, sendo estimado que 45% da gasolina mundial provém deste processo. Segundo Fahim (2010), na unidade de FCC as frações pesadas do petróleo de baixo valor comercial são convertidas em produtos de maior valor agregado, principalmente gasolina e diesel, através do contato do gás-óleo com o catalisador em um regime de leito fluidizado. Além disso, este destaca-se pela sua flexibilidade, ajustando o perfil de produtos à demanda de mercado, através do controle das variáveis operacionais.

Dentre os diversos equipamentos que compõem a unidade de FCC, é no reator, denominado riser, onde ocorre o contato entre o gás-óleo e o catalisador, e conseqüentemente as reações catalíticas. O riser é descrito como um cilindro de elevada relação altura/diâmetro e tem como função propiciar o contato entre a carga e o catalisador por um tempo específico. Devido à sua importância, diversos grupos de pesquisa têm buscado formas de melhorar o processo, uma vez que pequenas melhorias geram ganhos significativos no processo. Segundo McCarthy et al. (1997) um aumento de apenas 1,3% no rendimento da gasolina e 1,2% na conversão da carga já são capazes de gerar ganhos significativos.

Os fenômenos que ocorrem no interior do riser são de extrema complexidade, em vista das reações heterogêneas envolvendo a transferência de massa, momento e energia entre as fases, desativação do catalisador pela deposição de coque e expansão volumétrica. Além disso, o riser opera sob condições de alta temperatura e pressão, o que torna seu estudo, especialmente experimental, muito difícil. Neste sentido, a fluidodinâmica computacional (CFD) vem sendo usada como ferramenta de predição e análise dos fenômenos que ocorrem

neste tipo de escoamento. Esta técnica vem ganhando espaço, uma vez que é utilizada na melhoria de processos, seja no desenvolvimento de novos equipamentos (novas geometrias) ou no estudo de condições operacionais, em um tempo menor e com um custo reduzido.

Dada a importância econômica do riser de FCC para a indústria do refino de petróleo e o fato de que a unidade de FCC é utilizada para atender a necessidade do mercado, na qual pequenas mudanças podem acarretar em grandes ganhos ou perdas, o presente trabalho pretende fazer uma análise estatística da influência das condições operacionais sobre o rendimento dos produtos, verificar quais variáveis exercem influência sobre o processo e gerar modelos de equações que possibilitem encontrar as melhores condições de operação para maximizar um determinado produto usando técnicas de simulação numérica em CFD.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consistiu em incorporar o maior número possível de fenômenos reais à modelagem para simulação do *riser* de FCC, tornando-a mais detalhada, além de realizar uma análise estatística para verificar a influência das variáveis operacionais na performance do riser, a fim de obter meta modelos que fossem capazes de maximizar a produção de um determinado produto para atender a demanda de mercado.

### 2.1 Objetivos Específicos

- Incorporar o modelo de desativação do catalisador em função do teor/concentração de coque utilizando um esquema cinético de 12-lumps.
- Descrever a formação de coque na fase sólida.
- Validar a modelagem CFD de um riser industrial com dados disponíveis na literatura.
- Implementar e verificar a influência do modelo de arraste e de turbulência na estimativa do rendimento dos produtos nas reações de FCC.
- Analisar de forma estatística a influência das variáveis operacionais sobre o desempenho do riser de FCC e, assim, determinar as variáveis que mais afetam o rendimento e definir as melhores condições para maximizar a produção de gasolina.
- Gerar meta modelos relacionando o rendimento da gasolina, diesel e conversão da carga com a composição da carga, temperatura do catalisador, relação catalisador/carga e porcentagem de coque.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Neste capítulo é feita a descrição do funcionamento da unidade de craqueamento catalítico fluidizado, ressaltando alguns aspectos chaves que possam auxiliar no entendimento dos fenômenos de transporte que ocorrem nesse tipo de equipamento. Além disso, é feita uma revisão sobre a fluidodinâmica do escoamento bifásico (gás-sólido), necessário para a modelagem numérica dos fenômenos envolvidos, bem como, salientar o uso da fluidodinâmica computacional como ferramenta de otimização e melhoramento de processos. Também são apresentados os modelos de arraste e cinético utilizados, visto que existem diversos modelos disponíveis na literatura.

#### **3.1 Craqueamento Catalítico no Refino de Petróleo**

O petróleo é um recurso natural composto por uma mistura de hidrocarbonetos que abrangem desde a gasolina e GLP até hidrocarbonetos de alto peso molecular, com pontos de ebulição superiores a 350 °C. Este recurso, na sua forma natural, não apresenta grande utilidade, servindo apenas como óleo combustível. Neste sentido, para que seu potencial possa ser aproveitado ao máximo, o petróleo é enviado para refinarias onde é submetido a uma série de processos físicos e químicos, e assim possam ser obtidos seus derivados. A primeira dessas etapas é a destilação atmosférica e a vácuo, na qual o petróleo é separado fisicamente conforme a volatilidade de seus componentes, em suas frações básicas. No entanto, a quantidade de derivados obtidos desse processo não é suficiente para atender a demanda de combustíveis no mercado, sendo necessário o uso de processos químicos para converter frações pesadas em frações mais leves. Dentre esses processos, tem-se o Craqueamento Catalítico Fluidizado, também conhecido como FCC (Fluid Catalytic Cracking), que é a unidade de conversão primária.

O processo de FCC é uma importante tecnologia utilizada em refinarias de petróleo pelo mundo, principalmente em países que possuem exploração de petróleo pesado, o qual é constituído em sua maioria de hidrocarbonetos de elevado ponto de ebulição, o que torna difícil a obtenção de derivados de petróleo pela destilação. Assim, segundo diversos autores as principais características desse processo são: reaproveitamento de frações de menor valor comercial oriundas do processo de destilação e sua grande flexibilidade, ajustando o perfil de produtos à demanda de mercado através de variáveis operacionais como a temperatura de reação, relação catalisador/carga, tempo de residência, entre outras, sem necessidade, para

tanto, de novos investimentos (CASTILHO, 2007; ERTHAL, 2003; FAHIM, 2010). Desta forma, este processo visa aumentar a produção de derivados de petróleo de alto valor agregado a partir de frações pesadas do petróleo.

Na Figura 1 é ilustrado de forma simplificada o processo de craqueamento catalítico, o qual segundo Abadie (1997) consiste basicamente na quebra de moléculas pesadas, composta de cadeias carbônicas longas presentes no gásóleo, em moléculas menores, compostas por cadeias de 3 a 12 átomos de carbonos, através do seu contato com um catalisador. Concomitantemente à quebra das frações pesadas, ocorre a formação do coque, o qual se deposita no catalisador, desativando-o, assim como o overcracking de produtos de interesse (i.g.: gasolina e diesel).

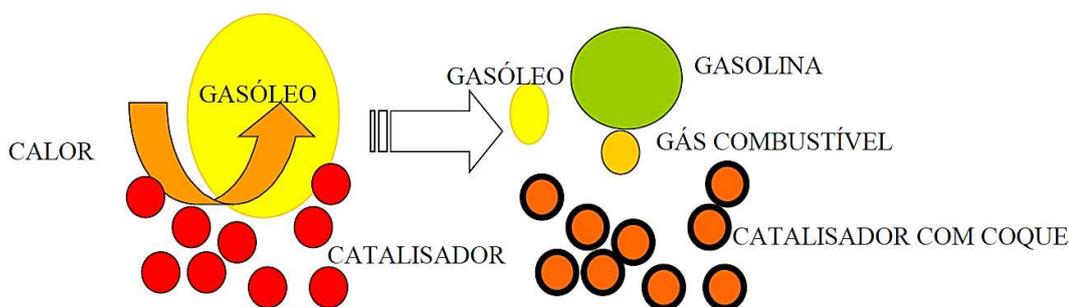


Figura 1- Ilustração do processo de craqueamento catalítico. (Fonte: ERTHAL, 2003)

A unidade de craqueamento catalítico fluidizado (UFCC) é formada por várias seções, sendo cada uma de suma importância para a unidade; contudo, a seção de conversão é considerada por vários autores como sendo a estrutura básica da UFCC, por ser onde acontece o processo de craqueamento catalítico (FAHIM, 2010, LOPEZ, 2012; CHANG et al., 2012; ALVAREZ-CASTRO, 2014).

### **3.2 Descrição da seção de conversão do processo de craqueamento catalítico fluidizado**

A seção de conversão opera, no que concerne a fluidodinâmica, como um reator de leito fluidizado circulante, o qual é utilizado devido à rápida conversão da carga e desativação do catalisador. Desta forma, esta seção é composta por um reator-riser, um sistema de separação e um regenerador, como apresentado na Figura 2. As reações de craqueamento catalítico propriamente ditas acontecem no interior do riser, o qual é o equipamento de interesse do presente trabalho.

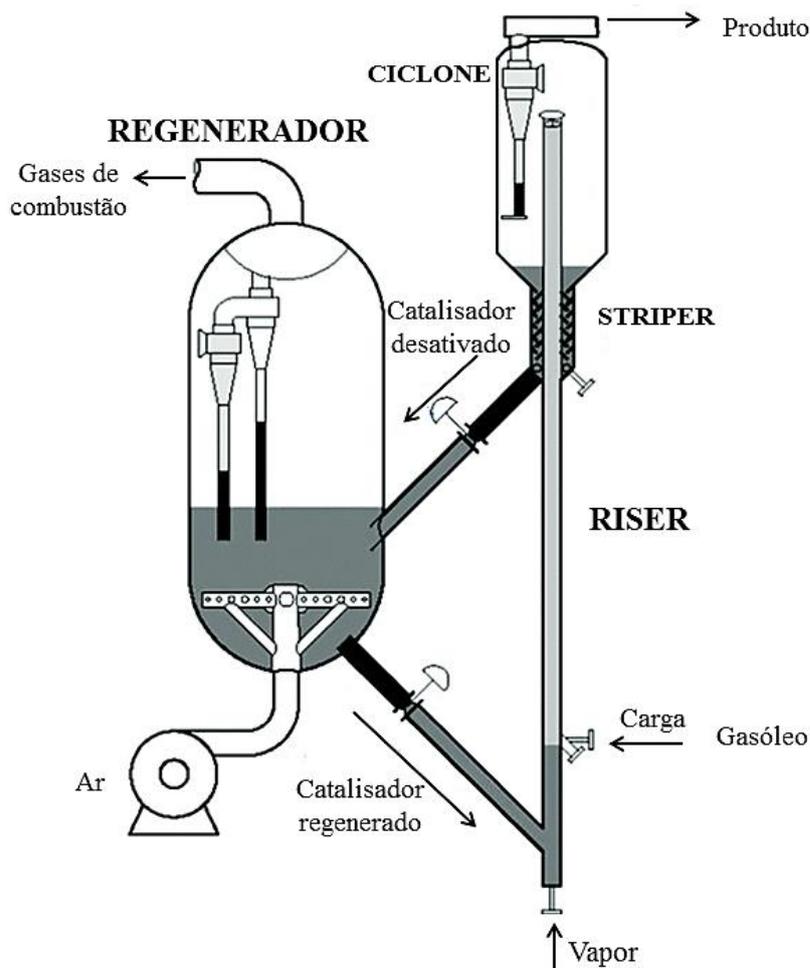


Figura 2 - Seção de conversão da unidade de FCC. (Adaptado de VOGT e WECKUYSEN, 2015)

Segundo Castilho (2007) o riser pode ser descrito como um cilindro vertical com elevada relação altura/diâmetro, o qual tem como função propiciar as condições ótimas para que as reações desejadas ocorram e evitar as reações indesejadas, como a formação do coque e o craqueamento excessivo da gasolina. Neste sentido, tanto as dimensões do riser quanto as condições operacionais são variáveis que influenciam no rendimento. Por exemplo, o tempo de residência da mistura reativa, que tem uma estreita relação com a altura do riser, é uma variável importante na cinética das reações de FCC, uma vez que, se as reações não fossem interrompidas, os produtos finais seriam carbono, oxigênio e hidrogênio. O riser pode ser dividido em três regiões: zona de prelift, zona de mistura e zona de reação. Na Figura 3 podem ser melhor visualizadas as regiões do reator-riser, bem como as dimensões e condições típicas de operação de um riser industrial.

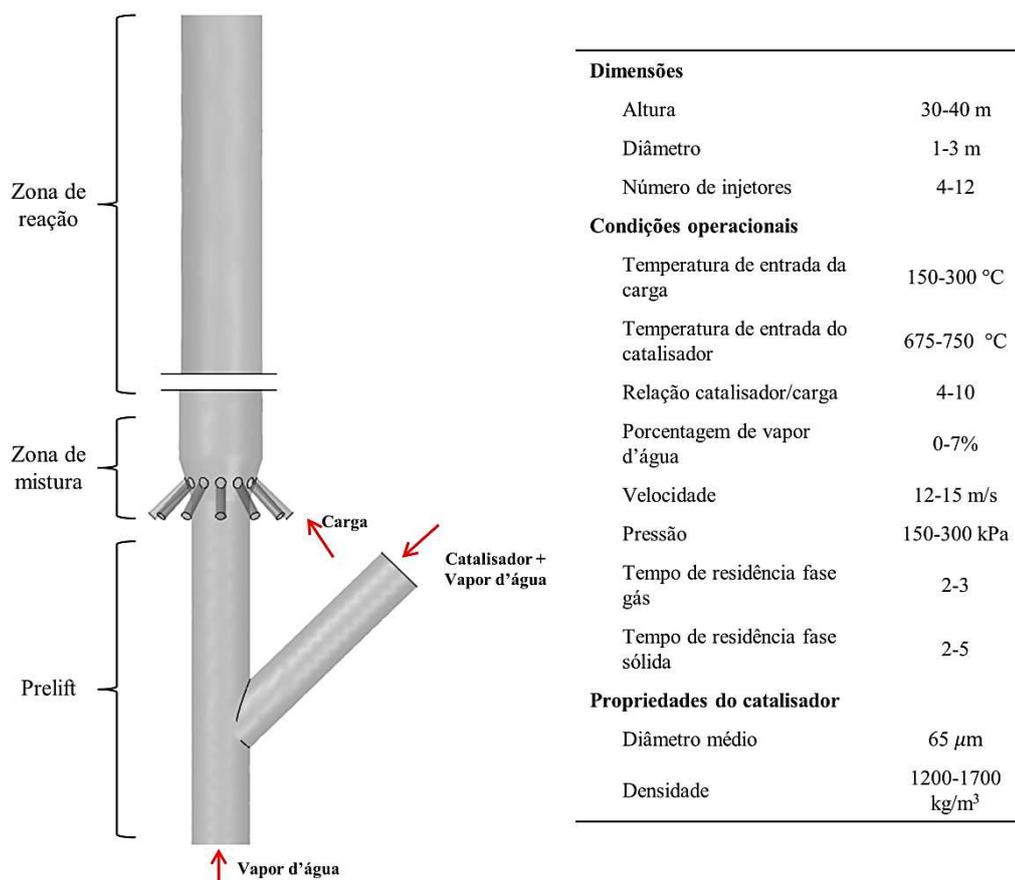


Figura 3 - Geometria, dimensões e condições operacionais típicas do riser de FCC. (Fonte: Do autor)

O prelift é a região de fundo do riser, sendo composta por uma entrada na base, por onde é introduzido o vapor d'água, e uma entrada lateral logo acima da base, por onde é introduzido o catalisador aquecido em torno de 913 K, o qual é fluidizado até a zona de injeção pelo próprio vapor d'água. Na zona de injeção, a carga é introduzida através de bicos injetores e, ao entrar em contato com o catalisador aquecido, é vaporizada quase instantaneamente. Segundo Souza (2004) este fenômeno equivale a 3% do tempo de residência da mistura, e por esse motivo muitos autores desprezam esse fenômeno. Na zona de reação, a carga vaporizada penetra nos poros do catalisador onde acontecem as reações de craqueamento, ao mesmo tempo em que o coque formado se deposita na superfície do catalisador, desativando-o. A vaporização e o craqueamento da carga em produtos mais leves geram uma expansão volumétrica da mistura reativa, aumentando sua velocidade no interior do reator, causando o arraste do catalisador até o topo do riser com um tempo de contato em torno de 2-3 s.

O riser termina dentro de um vaso separador dotado de ciclones de separação rápida, os quais têm a função de promover a rápida separação entre os produtos gasosos e o catalisador

desativado, a fim de evitar o craqueamento dos produtos desejados. O catalisador separado ainda contém quantidades consideráveis de produtos desejados adsorvidos em seus poros, desta forma, este é enviado ao *stripper*, onde é injetado vapor d'água em contra-corrente ao fluxo de catalisador, minimizando o arraste destes produtos valiosos. Em seguida, o catalisador é enviado ao regenerador, onde o coque, depositado na sua superfície, é queimado. Esta operação faz-se necessária pois ao se depositar no catalisador, o coque causa a desativação do mesmo, diminuindo sua eficiência. Além disso, a queima do coque fornece energia necessária para a vaporização da carga e para o calor de reação das reações de craqueamento.

### 3.2.1 Características do escoamento gás-sólido do Riser

O riser de FCC opera sob regime de fluidização rápida, devido à necessidade da retirada do catalisador desativado e ao curto tempo de reação. Este regime é caracterizado pela distribuição não homogênea dos sólidos tanto na direção radial quanto na axial, com regiões de alta e baixa concentração de sólidos, e na aglomeração de partículas (*clusters*), como apresentado na Figura 4 (Harris et al., 2002, Agrawal et al., 2001). Sabe-se que as condições operacionais e diferentes geometrias de equipamento afetam o escoamento no interior do riser, o qual tem forte influência sobre as taxas de reação e transferência de massa e calor. Neste sentido diversos estudos em leito circulante à frio têm sido realizados a fim de compreender melhor o escoamento gás-sólido.

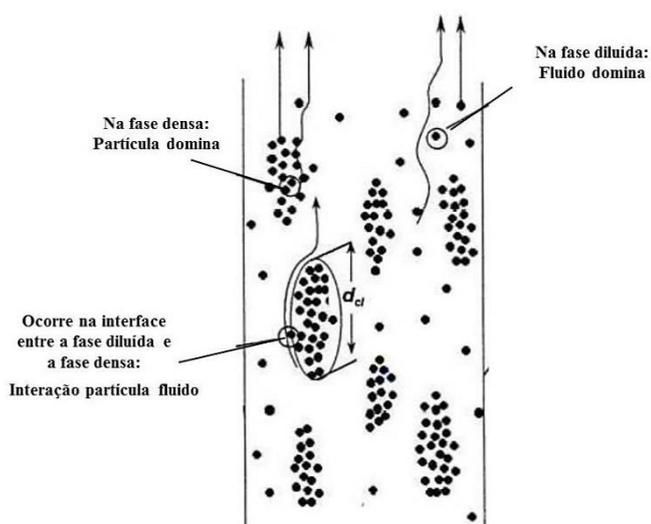


Figura 4 - Distribuição da fase sólida e formação de cluster. Adaptado de George (2005).

O perfil radial de fração volumétrica da fase sólida para leito fluidizado circulante foi estudado por diversos pesquisadores, como Bai et al. (1992), Zhang et al. (1991), Parssinen e Zhu (2001). Estes encontraram um padrão de escoamento com elevada concentração de sólidos na parede e uma região central de baixa concentração, perfil de escoamento conhecido como *core-annulus*. Ou seja, há uma região central diluída na qual a fase sólida se encontra dispersa e com alta velocidade para ambas as fases e existe uma região densa próxima a parede, na qual ambas as fases ficam praticamente estagnadas. No entanto, dependendo da condição operacional, pode existir um perfil descendente de partículas nas paredes da coluna, como observado experimentalmente por Grace (1990) e Miller (1991), como é apresentado na Figura 5.

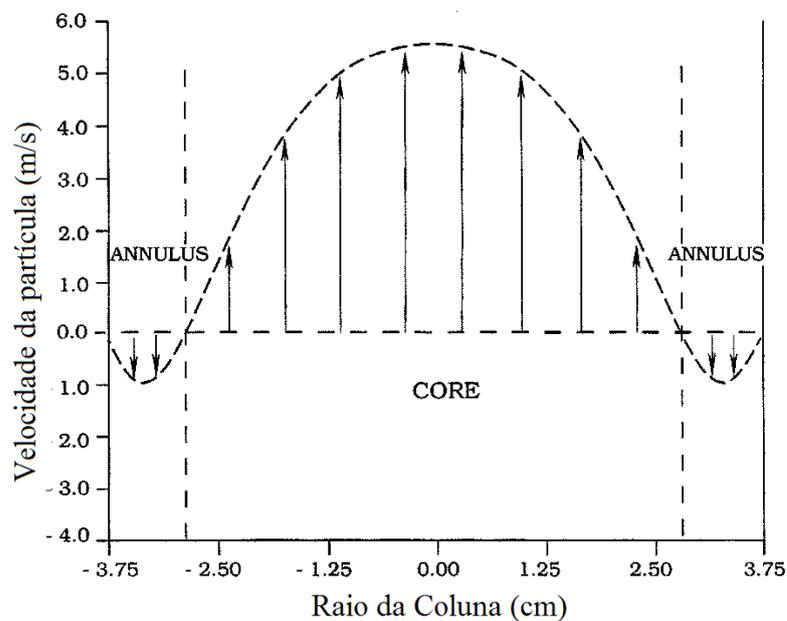


Figura 5- Padrão Core- Annulus ( NERI e GIDASPOW, 2000)

Autores como Lim et al (1995), Faisca (2013) e Wang (2013) destacam que o perfil de concentração de sólidos na direção axial do riser, de forma geral, caracteriza-se por apresentar uma região diluída no topo e uma região densa no fundo, o qual é conhecido como perfil S. Este perfil é afetado por parâmetros operacionais, como razão de circulação de sólidos, densidade, tamanho das partículas e configurações geométricas de entrada e saída do riser. Na Figura 6 são mostrados diferentes perfis de concentração de sólidos ao longo da altura do riser. Segundo Wu<sup>a</sup> et al. (2010) o perfil exponencial de fração volumétrica de sólido é encontrado em riser que utilizam saídas curvas, enquanto que o perfil C é encontrado quando são usadas saídas abruptas tipo T. Já Wang (2013) reporta que o perfil S é o mais encontrado

em escoamento com partículas típicas de FCC e acredita-se que este perfil está relacionado com operações com elevado fluxo de partículas sólidas.

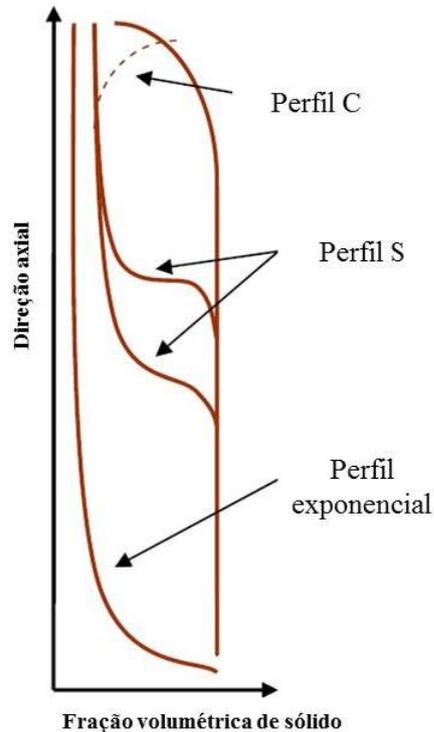


Figura 6 - Tipos de perfil axial. Adaptado de Wang (2013).

Parssinen e Zhu (2001) estudaram experimentalmente um riser de 10 m de altura e 76 mm de diâmetro operando com alto fluxo de sólidos. Os autores, diferente do que foi apresentado anteriormente, concluíram que o riser pode ser dividido em quatro regiões: o fundo com alta fração volumétrica de sólidos, uma região intermediária, uma região diluída e o topo, o qual possui regiões com concentração de sólidos um pouco maiores que a região diluída, devido aos efeitos da saída.

A influência da geometria de saída do riser sobre o escoamento gás-sólido foi estudada por diversos autores. Cheng et al. (1998), Gupta e Berruti (2000), Van der Meer (2000), Harris et al. (2003), Chan et al. (2010) e Wang et al. (2010) observaram que quando são utilizadas saídas com fortes restrições ao escoamento (saídas abruptas), ocorre a formação de regiões densas no topo do riser. Além disso, observaram o aumento do fluxo descendente da fase sólida próxima à parede, produzindo aglomerados maiores e zonas mais densas. Harris et al. (2003) e Chan et al. (2010) também mostraram um aumento no tempo de residência médio da fase sólida em riser com saídas deste tipo, característica esta indesejada para esse tipo de

reatores, já que o aumento do tempo de residência pode ocasionar o *overcracking* dos produtos de interesse.

### 3.3 Fluidodinâmica computacional (CFD)

Em escoamentos reativos gás-sólido, como o caso do processo de FCC, a fluidodinâmica exerce um papel importante nos fenômenos de transferência de calor, massa e nas taxas de reação. Desta forma, a fluidodinâmica computacional pode possibilitar um estudo detalhado deste tipo de escoamento e contribuir significativamente para a melhoria destes processos.

A fluidodinâmica computacional é uma técnica de simulação empregada para a solução numérica das equações fundamentais de conservação que governam um determinado processo, o qual pode envolver diversas fases. Além disso, fenômenos como reação química e transferência de energia e massa também podem ser incorporados à modelagem do processo. Assim, esta técnica é utilizada com a finalidade de prever os fenômenos físicos e químicos que ocorrem em diferentes escoamentos.

A utilização da técnica de CFD como ferramenta de pesquisa e aperfeiçoamento de processo vem crescendo nos últimos anos, e está sendo aplicada em diversos ramos da indústria tais como petroquímicas, aerodinâmicas, automotivas, dentre outros. Nos trabalhos de Ahmand H (2012) e Ropelato et al. (2012) são encontrados diversos estudos de caso utilizando a técnica de CFD em diferentes processos industriais. Dentre as vantagens dessa técnica, pode-se destacar a redução do tempo e do custo na elaboração de novos projetos, maior detalhamento dos fenômenos, possibilidade de estudar equipamentos com geometrias complexas e com condições extremas de operação, no qual a experimentação instrumental seria de difícil aplicação. No entanto, deve-se avaliar o comportamento real do processo estudado para validação das simulações, que podem apresentar resultados inconsistentes com a realidade.

A análise por CFD normalmente pode ser dividida em cinco etapas:

- Geração da geometria;
- Geração da malha;
- Pré-processamento;
- Solver;

- Pós-processamento.

A primeira etapa consiste na criação da geometria de interesse (domínio computacional). Uma vez feita a geometria, divide-se esta em um número finito de volumes de controle (malha numérica). Na etapa do pré-processamento são estabelecidas as condições de contorno, propriedades físicas dos fluidos, modelos físicos e químicos relacionados ao escoamento e detalhes numéricos a serem empregados na simulação. Deve-se ressaltar que a escolha dos modelos físicos e químicos são de extrema importância para representação fidedigna do processo real. Nas seções 3.3.1 e 3.3.2 é feita uma revisão sobre os diversos modelos para representar a cinética e a fluidodinâmica do processo de FCC, bem como suas peculiaridades.

O caso definido é aplicado no solver, no qual as equações de conservação de massa, momento e energia são resolvidas por técnicas numéricas. A solução numérica dessas equações é feita através do método de volumes finitos, em que as equações diferenciais são convertidas em expressões algébricas aproximadas integrando-as no volume de controle do domínio discretizado e estas são resolvidas numericamente por métodos iterativos.

A última etapa é o pós-processamento, que consiste na verificação e interpretação dos resultados. A técnica de CFD permite a visualização dos resultados em diversas formas, como por exemplo, planos, linhas de fluxos de velocidade, contorno, animações, entre outros.

### **3.3.1 Modelagem Fluidodinâmica**

Como mencionado anteriormente, o perfil do escoamento gás-sólido tem papel importante no desempenho do riser de FCC e, desta forma, a escolha dos modelos fluidodinâmicos utilizados para descrever o processo é uma etapa importante na modelagem e simulação do processo de FCC. Muitas abordagens e modelos podem ser encontrados na literatura a fim de representar o escoamento gás-sólido.

As abordagens mais utilizadas em simulações numéricas do escoamento gás-sólido são a abordagem Euleriana-Lagrangeana e a abordagem Euleriana-Euleriana (CROWE, 2006). Na primeira abordagem, apenas a fase gasosa é equacionada como meio contínuo através das equações de Navier-Stokes, enquanto a fase sólida (ou dispersa) é equacionada pela aplicação da segunda lei de Newton individualmente para cada partícula, levando em consideração os efeitos das colisões das partículas, das forças de interação com o gás, dissipação, entre outros.

No entanto, devido ao elevado número de partículas na fase sólida, simulações com essa abordagem demandam a resolução de um número muito grande de equações, fato este que restringe seu uso.

Já na abordagem Euleriana-Euleriana, ambas as fases, gasosa e sólida, são tratadas como meios contínuos e interpenetrantes, que interagem constantemente. Como a fase sólida é tratada como um meio contínuo disperso, ou seja, é tratada como tendo o comportamento semelhante ao de um fluido, seu equacionamento é análogo ao utilizado para meios fluidos, reduzindo o número de equações a serem resolvidas, quando comparado à abordagem Euleriana-Lagrangeana. Desta forma, segundo Luna (2013) e Sundaresan (2000) existe uma preferência pela utilização da abordagem Euleriana-Euleriana em simulações de escoamento gás-sólido em leito fluidizado circulante, principalmente em simulações de escala industrial, devido ao elevado número de partículas sólidas, diminuindo assim o tempo de simulação

Como consequência de considerar a fase sólida como uma fase contínua, surgem algumas particularidades e termos especiais, tais como a pressão, a viscosidade da fase sólida (termos estes que não são mensurados experimentalmente) e a descrição da força de arraste, os quais devem ser descritos por modelos matemáticos específicos. Dentre estes termos, a força de arraste tem sido estudada por vários autores. Diferentes modelos foram propostos a fim de representar corretamente a força de arraste sobre a fase particulada, uma vez que esta quantifica a quantidade de momento transferida da fase contínua para a fase dispersa, afetando assim a fluidodinâmica do escoamento gás-sólido e, conseqüentemente, as taxas de transferência de calor e massa.

Os modelos de arraste mais utilizados na literatura são os modelos de Gidaspow, Syamlal e O'Brien, EMMS e *Four Zone*. O modelo de Gidaspow (1994) é uma combinação entre as correlações de Wen e Yu (1966) e Ergun, no qual, para determinadas faixas de fração volumétrica da fase sólida são aplicados equacionamentos diferentes. Já Syamlal e O'Brien (1987) desenvolveram um modelo de arraste modificando as correlações da velocidade terminal. Deve-se salientar que ambos os modelos foram propostos a partir de resultados experimentais obtidos em sistemas homogêneos (porosidade homogênea – tipo leito fixo).

No entanto, como mencionado na seção 3.2.1, os escoamentos em leito fluidizado gás-sólido são caracterizados por serem heterogêneos, com a formação de *clusters*. Devido a estes fatos, os modelos derivados de sistemas homogêneos são questionados quanto à sua validade.

Na Figura 7 é ilustrada a representação dos dois tipos de sistemas: homogêneo e heterogêneo. Nesse sentido, modelos como o de Minimização de Energia Multi-Escala (ou EMMS, sigla inglesa para Energy-Minimization Multi-Scale) e o Four Zone, foram propostos a fim de levar-se em conta a redução da força de arraste pela formação dos *clusters*.

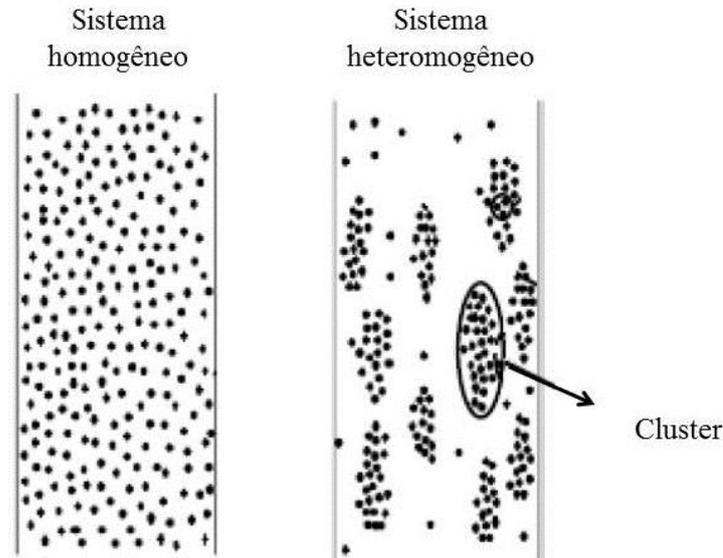


Figura 7 - Ilustração de sistema homogêneo e sistema heterogêneo. Adaptado de Armellini (2015).

O modelo de arraste EMMS foi desenvolvido por Li e Kwauk (1994) na tentativa de capturar os efeitos das estruturas heterogêneas na força de arraste. Igual ao modelo de Gidaspow, este modelo aplica um determinado equacionamento para determinada faixa de fração volumétrica de sólidos. Apesar de ter sido proposto em 1994, este modelo só foi integrado às técnicas de CFD em 2003 por Yang et al. (2003). A partir dele, diferentes modelos denominados EMMS foram propostos, como o modelo utilizado por Chen et al. (2016).

Visto que existem diferentes modelos de arraste, diversos estudos foram realizados na busca de identificar quais modelos conseguem prever de forma mais adequada a fluidodinâmica do escoamento gás-sólido em leito fluidizado. Contudo, segundo Luna (2013) os resultados destes trabalhos conflitem e não convergem em qual modelo de arraste é o mais adequado. Alguns desses trabalhos são apresentados a seguir.

Taghipour et al. (2005) simularam a fluidodinâmica do escoamento gás-sólido em um leito fluidizado bidimensional, no qual avaliaram os modelos de Syamlal-O'Brien (1989), Gidaspow (1994) e Wen e Yu (1966), comparando com dados experimentais obtidos pelos

próprios autores. Os perfis de fração volumétrica e de velocidade média dos sólidos das simulações mostraram uma boa concordância com os dados experimentais para todos os modelos.

Os modelos de Richardson e Zaki (1954), Arrastoopour (1990), Syamlal-O'Brien (1989) Gidaspow (1994) e Di Felice (1994) foram avaliados por Du et al. (2006), os quais simularam um leito de jorro bidimensional. Os resultados das simulações apresentaram boa concordância com os dados experimentais, sendo o modelo de Gidaspow (1994) o que apresentou resultados mais próximos aos experimentais.

Vejahati et al. (2009) avaliaram os modelos de Wen e Yu (1966), Gibilaro et al. (1985), Syamlal-O'Brien (1989), Arastoopor (1990), Gidaspow (1994), Di Felice (1994) e Hill et al. (2001). Os resultados foram comparados com dados experimentais, e foi demonstrado que os modelos de Syamlal-O'Brien (1989) e Di Felice (1994) representaram melhor os dados experimentais.

Loha et al. (2012) estudaram os modelos de Syamlal-O'Brien, Gidaspow (1994), EMMS de Yang et al. (2003) e McKeen-Pugsley (2003) por meio de simulações, comparando com dados de um leito fluidizado gás-sólido com partículas de 530  $\mu\text{m}$ . Os resultados mostraram que o modelo de Gidaspow (1994) foi o que representou melhor a velocidade axial média das partículas.

Já Luna (2013) fez uma revisão detalhada sobre diversos trabalhos em que foram estudados os modelos de arraste, apresentando uma fundamentação teórica e detalhamento de cada modelo. A partir destes trabalhos, o autor avaliou a influência dos diferentes modelos de arraste sobre a fluidodinâmica de um leito fluidizado utilizando o condigo MFIX, comparando os resultados das simulações com dados experimentais reportados por Taghipour et al. (2005). Foi observado que os modelos de arraste apresentaram resultados qualitativos similares, no entanto, quando comparados os resultados das simulações com os dados experimentais, cada modelo apresentou uma particularidade, podendo este superestimar ou subestimar a previsão de um determinado parâmetro experimental. Os resultados das simulações mostraram que os modelos de Gidaspow (1994) e Hill et al. (2001) são os que melhor predizem a queda de pressão e a velocidade mínima de fluidização. No caso da expansão do leito, os modelos de Gidaspow (1994), Syamlal-O'brien (1989) e EMMS de Yang et al. (2003), nesta ordem, são os modelos que se destacam. Em relação ao perfil médio

temporal da fração volumétrica de sólidos, os modelos de Gibilaro et al. (1985) Syamlal e O'Brien (1989), Ma-Ahmadi (1990) e EMMS de Yang et al. (2003) apresentam uma boa aproximação, contudo não possuem um bom desempenho na previsão de outros parâmetros. Analisando o modelo EMMS de Yan et al. (2003), o autor observou que a mudança do intervalo entre o regime denso e diluído no cálculo do arraste, bem como o refinamento na determinação do arraste no regime diluído, gera melhora na representação do escoamento. Ao comparar os resultados das simulações com os dados experimentais do trabalho de Taghipour et al. (2005), Luna (2013) observou que o modelo que melhor determina a maioria dos parâmetros do leito fluidizado é o modelo de Gidaspow (1994), porém este superestima o perfil médio temporal da fração volumétrica da fase gás. De modo geral, ele concluiu que a previsão satisfatória de um determinado parâmetro por um modelo de arraste não garante uma boa previsão de outros parâmetros.

Outro trabalho que avaliou diferentes modelos de arraste foi de Armellini (2015). Em seu trabalho, o autor avaliou os modelos de arraste de Gidaspow, Syamlal e O'Brien, EMMS e *Four Zone*, usando o código comercial Fluent. Ele comparou os resultados da simulação com os dados experimentais reportados por Parssinen e Zhu (2001) e observou que os modelos baseados em sistemas homogêneos (Gidaspow e Syamlal e O'Brien) subestimam a quantidade de sólidos presentes no leito. Contudo todos os modelos são capazes de representar o perfil radial conhecido como *core-annulus*. Próximo à base do riser, região de alta concentração de sólidos, os modelos derivados de sistemas heterogêneos (EMMS e *Four Zone*) conseguem captar e representar de forma mais satisfatória a fração de sólidos. Na Figura 8, são apresentados os resultados da fração de sólidos ao longo da altura encontrados por Armellini (2015). Quando comparado com o modelo de Gidaspow, o modelo EMMS conseguiu captar aproximadamente 38% a mais de sólidos dentro do leito. Segundo o autor, dentre os modelos testados, o EMMS foi o que apresentou melhor concordância com os dados experimentais.

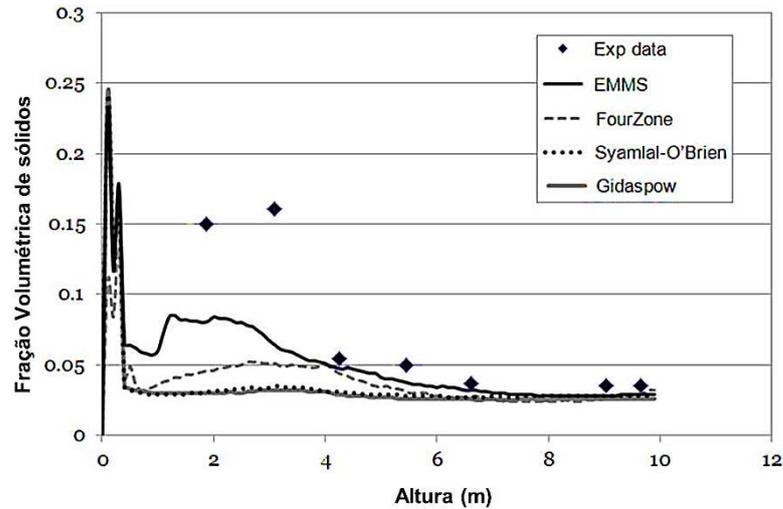


Figura 8 - Comparação entre os modelos de arraste feita por Armellini (2015). Adaptado de Armellini (2015).

Outro parâmetro que deve ser levado em conta na simulação de leito fluidizado é o modelo de turbulência, uma vez que o escoamento neste tipo de processo é caracterizado por apresentar esse fenômeno. Alguns estudos têm sido feitos a respeito dos modelos de turbulência sobre a fluidodinâmica deste tipo de escoamento. Lopes (2012) testou os modelos de turbulência  $k-\epsilon$  e RMS, simulando o escoamento gás-sólido a frio. Ela observou que os perfis de velocidade e de fração de sólido não apresentam diferenças significativas quando o escoamento está desenvolvido. Uma pequena diferença foi observada nas regiões de entrada, onde se observa mudanças na direção do fluxo. Além disso, quando analisados os resultados instantâneos, foi observado que o modelo RMS foi capaz de captar sinuosidades do escoamento. No entanto, analisando os resultados médios das variáveis, não foram observadas grandes diferenças dos modelos. Assim, em seu trabalho ele concluiu que, como o interesse em simulações deste tipo são os valores médios temporais da variável, o modelo  $k-\epsilon$  é o melhor modelo a ser utilizado, já que apresenta um menor número de equações a serem resolvidas.

Sant'Anna et al. (2015) simularam um sistema ar-areia em regime de expansão. Foram avaliados os modelos de turbulência  $k-\epsilon$  e SSG, sendo estes avaliados em relação à fração de sólido e queda de pressão. Em relação à expansão do leito não foi observada diferença entre os modelos, já em relação à queda de pressão, o modelo  $k-\epsilon$  conseguiu representá-la com mais proximidade aos dados experimentais. Desta forma, os autores chegaram a mesma conclusão que Lopes (2012), considerando o modelo  $k-\epsilon$  o melhor, uma vez que exige menor esforço computacional.

Florez (2014) simulou o experimento de Parssinen e Zhu (2001), comparando os modelos de turbulência  $k-\epsilon$ ,  $k-\omega$  e SSG, com os dados experimentais. Foi observado que nenhum dos

modelos teve uma influência significativa no comportamento fluidodinâmico do leito fluidizado, sendo observados os maiores desvios em regiões densas. Dentro os modelos avaliados, o SSG foi o que melhor representou a fluidodinâmica, principalmente na parede, devido às considerações das flutuações anisotrópicas da turbulência.

### 3.3.2 Modelagem Cinética

A modelagem cinética das reações que ocorrem no riser não é uma tarefa trivial, em parte devido ao elevado número de componentes presentes e reações que acontecem nesse processo. Neste sentido, diversas abordagens foram desenvolvidas a fim de representar a cinética das reações de craqueamento catalítico. Dentre elas podem-se citar os modelos de evento único (*single-events*) (Feng et al., 1993), *structural-oriented lumping* (Pitault et al., 1994) e reação baseado na teoria de mistura contínua (Aris, 1989), porém esses modelos requerem uma grande quantidade de dados que nem sempre estão disponíveis na literatura, além de elevado poder computacional. Uma alternativa a esses modelos é a abordagem desenvolvida por Weekman e Nace (1970) denominada “*lumps*”, na qual os componentes da fração do petróleo que possuem propriedades e comportamentos semelhantes (peso molecular, ponto de ebulição, número de carbonos) são agrupados em pseudo-componentes (*lumps*).

No modelo de Weekman e Nace (1970) todas as reações que ocorrem no interior do riser são representadas através da cinética de três espécies químicas (gasóleo, gasolina e demais produtos), como esquematizado na Figura 9.

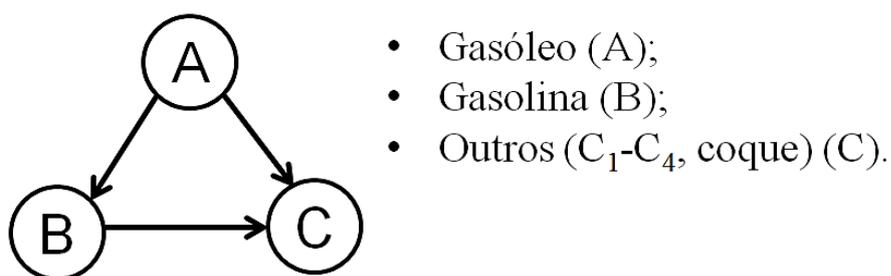


Figura 9 - Modelo cinético de 3-lumps.

Como a composição do gasóleo pode variar dependendo do petróleo, em modelos como este, onde a carga é representada por um único lump, faz-se necessário estimar as constantes cinéticas para cada tipo de carga. Levando isso em conta, Jacob et al. (1976) propuseram um modelo de 10 lumps, representado na Figura 10, no qual o gasóleo é dividido em função de suas características químicas em 4 *lumps*, aromáticos, aromáticos com substituintes,

naftênicos e parafínicos, e em que a dependência dos parâmetros cinéticos de acordo com a composição da carga é considerada.

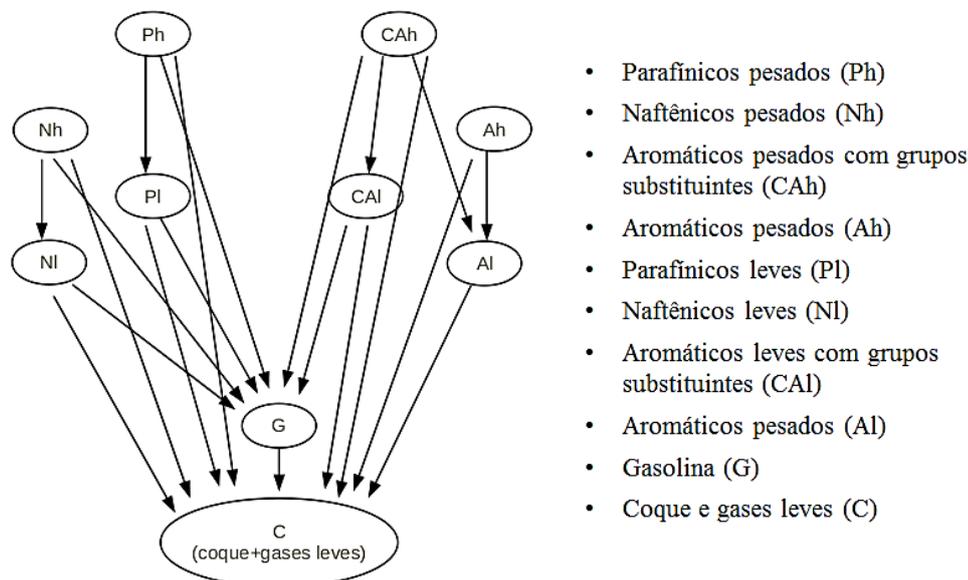


Figura 10 - Modelo cinético 10-lumps de Jacob et al. (1976). Adaptado de Barbosa (2012).

A partir dos modelos de Weekman e Nace (1970) e Jacob et al. (1976) outros modelos foram propostos com diferentes números de lumps, a fim de suprir as deficiências dos modelos anteriores ou atender as necessidades de seu projeto. Autores como Yen et al. (1988), Takatuska et al. (1987), Juarez et al. (1997), Kraemer et al. (1991) e Wu et al. (2008) desenvolveram modelos com 4, 6, 5, 8 e 12 lumps, respectivamente. Cabe salientar que a eficiência do modelo não está ligada diretamente ao maior número de lumps e, de acordo com Souza (2004), o mais importante é analisar se os lumps conseguem representar bem a formação dos produtos de interesse. Deste modo, o número de lumps depende do objetivo de estudo.

Visto que nos modelos de 3 e 10 lumps citados, o coque não é representado em um lump individual, a utilização destes modelos torna-se inadequada, já que uma boa estimativa da formação do coque pode ser importante na determinação da desativação do catalisador. Nesse sentido, Yen et al. (1987) desenvolveram um modelo de 4 lumps, mostrado na Figura 11, baseado no modelo de 3 lumps, no qual um destes lumps é dividido em dois: um para representar somente o coque e outro para representar o GLP e o gás combustível. Contudo, neste modelo não é possível determinar a concentração do GLP, o qual é um produto de interesse.

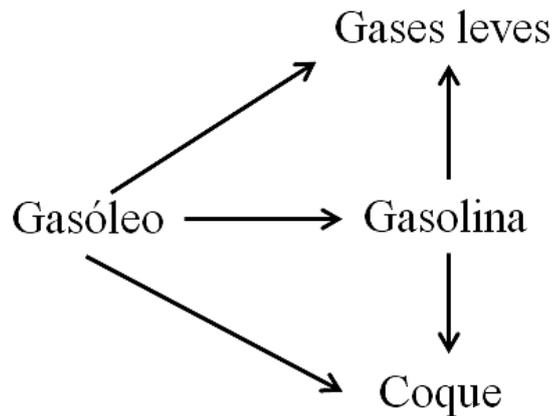


Figura 11 - Modelo cinético de 4-lumps de Yen et al. (1987).

Como mencionado anteriormente, o número de lumps de um modelo cinético está relacionado ao objetivo do estudo. Assim, diferentes modelos cinéticos com um mesmo número de lumps podem ser encontrados na literatura, priorizando um determinado produto de interesse. Um exemplo disso são os esquemas cinéticos de 5-lumps propostos por Juarez et al. (1997) e Pitault et al. (1994) mostrados na Figura 12, sendo ambos modificações do modelo de 4-lumps. Em seu modelo, Juarez et al. (1997) preocuparam-se na determinação do GLP, assim eles dividiram o lump dos gases leves em dois, um para o GLP e um para o gás combustível. Já Pitault et al. (1994) preocuparam-se em determinar a influência da composição da carga no rendimento dos produtos, desta forma em vez de dividir o lump dos gases leves, eles dividiram o lump do gasóleo em dois: gasóleo e óleo de ciclos leves.

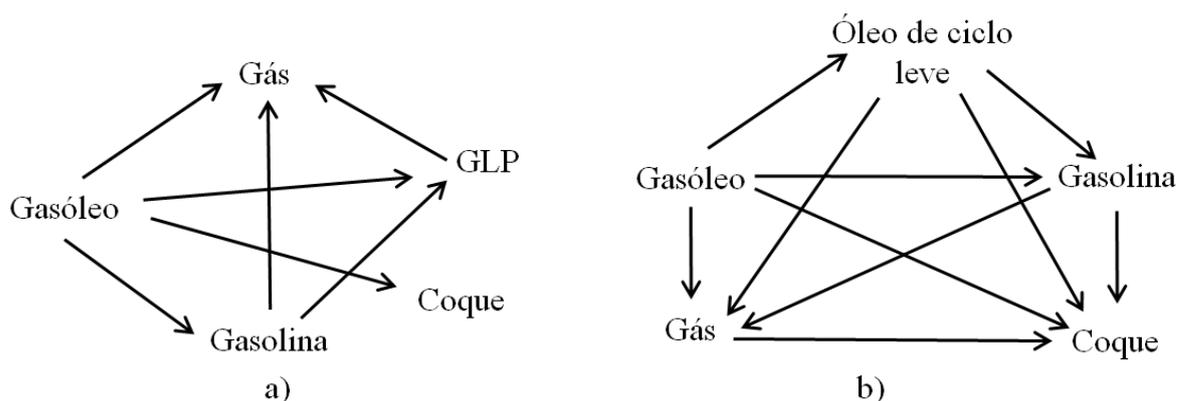


Figura 12 - Modelos cinéticos de 5-lumps: a) Juarez et al. (1997) e b) Pitault et al. (1994).

Além disso, outros modelos visam considerar a influência de outros fatores além do craqueamento catalítico. Nesse sentido, a fim de estudar o craqueamento térmico que ocorre em regiões de elevada temperatura no riser, Barbosa (2012), por exemplo, adicionou o grupo

dos gases secos ao modelo de 10-lumps de Jacob et al. (1976), criando desta forma um modelo de 11-lumps, apresentado na Figura 13.

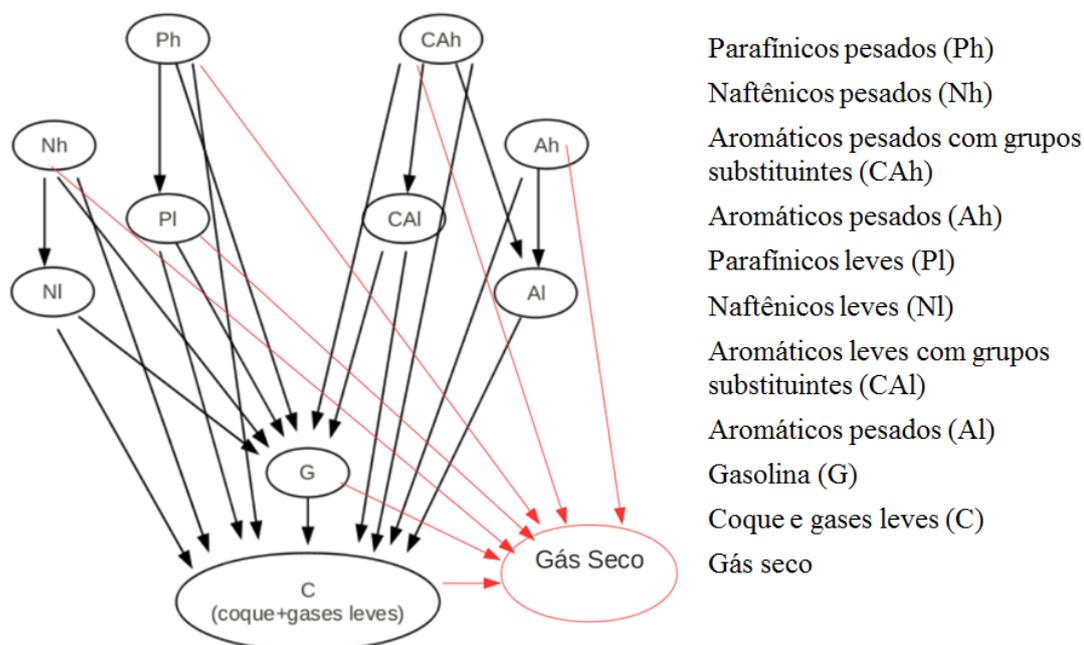


Figura 13 - Modelo de 11-lumps de Barbosa (2012). Adaptado de Barbosa (2012).

Deve-se ressaltar que todos os modelos cinéticos e trabalhos citados nesta seção, bem como a maioria dos trabalhos encontrados na literatura, consideram a formação do coque na fase gás, o que não condiz com o que ocorre no processo industrial. Um trabalho que incluiu em sua modelagem a formação do coque na fase sólida foi o trabalho de Yang et al. (2016), que utilizaram um modelo cinético de 11-lumps para simular o processo de FCC.

Outro fator importante e que deve ser levado em conta na cinética das reações é a desativação do catalisador. A deposição do coque na superfície do catalisador diminui sua atividade. Na literatura são encontrados dois modelos principais para representar a desativação do catalisador: em função do tempo de residência e em função da concentração de coque. Cerqueira et al. (1997) utilizaram o modelo de 12-lumps para avaliar diferentes funções para descrever a desativação do catalisador, e observaram que uma função exponencial, com apenas um parâmetro variável, gera resultados satisfatórios. Dependendo do tipo de catalisador e processo, diversos parâmetros da função de desativação são encontrados. Na Tabela 1 são apresentados alguns destes modelos de desativação, com suas respectivas constantes.

Tabela 1 - Modelos de desativação do catalisador.

Autores	Tipo de equação	Valor de $\alpha$	Valor de $\beta$
Wu et al. (2008)	$\exp(-\alpha * t_c)$	0,2543	-
Fusheng et al. (2015)	$\exp(-\alpha * t_c)$	0,3628	-
Gao et al. (1999)	$(1 + \alpha * C_c)^{-\beta}$	0,51	2,78
Yang et al. (2016)	$(1 + \alpha * C_c)^{-\beta}$	0,1436	0,2
Marin e Froment (1982)	$\exp(-\alpha * C_c)$	0,669	-
Froment et al. (1990)	$\exp(-\alpha * C_c)$	0,361	-
Beirnaert et al. (1994)	$\exp(-\alpha * C_c)$	1,65	-
	$\exp(-\alpha_1 * C_c)$	0,05	-
	$\exp(-\alpha_2 * C_c)$	0,30	-
Froment (2008)	$\exp(-\alpha_2 * C_c)$	0,30	-
	$\exp(-\alpha_3 * C_c)$	0,50	-

$t_c$  é o tempo de residência do catalisador

$C_c$  é a percentagem mássica de coque no catalisador

Xiong et al. (2015) apresentaram diferentes valores dos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , em função do tipo de catalisador utilizado. Na Tabela 2 são apresentados os valores reportados pelos autores.

Tabela 2 - Constantes de desativação do catalisador reportados por Xiong et al. (2015).

Parâmetros	Cat-1	Cat-2	Cat-3	Cat-4	Cat-5	Cat-6
$\alpha$	0,57	0,53	0,56	0,79	0,49	0,55
$\beta$	2,10	1,72	1,76	2,55	1,60	1,73

Na literatura, tanto os modelos de desativação em função do tempo de residência quanto em função da porcentagem de coque, são bastante utilizados e representam de forma satisfatória a desativação do catalisador. Entretanto, segundo Guinest e Ribeiro (2011), funções de desativação em função do tempo de residência do catalisador não possuem ligação direta com as condições operacionais (pressão e temperatura), assim estas conduzem a predições imprecisas da atividade do catalisador ao longo do reator. Assim sendo, uma descrição mais confiável do decaimento da atividade do catalisador pode ser obtida quando o modelo de desativação é expresso como função da variável que causa sua desativação, no caso, o coque depositado sobre o catalisador.

Como pôde-se observar, diversos modelos cinéticos com diferentes números de lumps são reportados na literatura. No entanto, nem todos os modelos cinéticos têm seus parâmetros cinéticos disponibilizados na literatura. Nesse sentido, um modelo interessante encontrado e que possui os dados de parâmetros cinéticos disponíveis na literatura foi o modelo de 12-lumps proposto por Wu et al. (2008), o qual será utilizado no presente trabalho. Além disso,

este modelo apresenta um maior detalhamento da carga e dos produtos, sendo a carga dividida em três lumps e os nove lumps restantes divididos entre os produtos. Este modelo foi utilizado nos trabalhos de Alvarez-Castro (2014) e Chang et al. (2012), os quais estudaram a influência de condições operacionais, tais como relação catalisador/gasóleo e tempo de residência, sobre o desempenho do riser de FCC. Em relação à desativação, no presente trabalho será utilizada inicialmente a desativação em função do tempo de residência do catalisador proposta por Wu et al. (2008) em seu modelo de 12-lumps. Em seguida serão testados diferentes modelos de desativação em função da concentração mássica de coque no catalisador.

### **3.4 Estudo do riser de FCC via CFD**

Devido às limitações (elevada temperatura, custo e complexa fluidodinâmica) que o processo de FCC impõe às pesquisas experimentais, o estudo deste via simulações numéricas vem ganhando espaço. A partir dos modelos cinéticos e de arraste que são encontrados na literatura, diversos pesquisadores têm aplicado estes no estudo da influência das condições operacionais e da geometria do riser de FCC sobre seu escoamento e cinética, objetivando compreender os fenômenos que ocorrem em seu interior, e desta forma buscar melhorar sua performance. Nesta seção são apresentados alguns destes estudos, tomados como base para realização do presente trabalho.

Theologos et al. (1997) estudaram a influência do número de bicos injetores sobre a fluidodinâmica e sobre o rendimento da gasolina. Em seu estudo eles utilizaram uma abordagem Euleriana-Euleriana aplicada em um escoamento bifásico, modelo 3-D e um modelo cinético de 10-lumps. Os resultados das simulações mostraram que o aumento do número de bicos injetores de quatro para doze aumentou o rendimento da gasolina em 4%, pois proporcionou uma distribuição mais uniforme do catalisador. Ademais, eles concluíram que a simulação numérica pode ser aplicada na elaboração de novos designs e otimização de processos industriais.

Behjat et al. (2010) estudaram a influência do número de injetores sobre a fluidodinâmica e a transferência de calor de um riser, simulando um riser de 2,25 m de altura e incluindo o fenômeno de coalescência e vaporização da carga, através de uma abordagem Euleriana-Lagrangiana, 3-D e trifásica. Os resultados mostraram que o aumento de um para quatro injetores melhorou a distribuição do catalisador, resultado este que corrobora com o de Theologos et al. (1997).

Chang et al. (2012) simularam um riser industrial usando um modelo cinético de 12-lumps e considerando o fenômeno de vaporização da carga. Eles estudaram diferentes ângulos de injeção da carga, sendo avaliados os ângulos de 45° e 60°, em relação à horizontal. Foi observado que o decréscimo do ângulo aumentou o tempo de residência da mistura reativa, posto que esse decréscimo direciona a carga para o centro do riser e diminui a velocidade axial. Os resultados também mostraram que a diminuição do ângulo aumenta a conversão de 94,8% para 95,7% e o rendimento do coque de 8,25% para 8,56%, ao passo que o rendimento do diesel e da gasolina diminuiu. À vista disso, eles concluíram que o ângulo de injeção exerce um importante papel sobre o perfil fluidodinâmico e de temperatura, e sobre o rendimento dos produtos.

Li et al. (2013) avaliaram os efeitos da velocidade de injeção da carga (41,7; 62,5 e 83,3 m/s) da posição dos injetores (3,5; 4,5; 5,5 m) e do ângulo de injeção (45°, 60° e 85° em relação à horizontal). No estudo da velocidade de injeção, os autores executaram simulações sem reação, e para os demais estudos foi utilizado um modelo cinético de 14-lumps. Os resultados mostraram que a velocidade de injeção tem efeito significativo sobre o escoamento gás-sólido, em que se averigou uma distribuição mais homogênea com uma velocidade de 62,5 m/s. Em relação à posição dos injetores não foi observado efeitos significativos sobre o perfil fluidodinâmico nem sobre o rendimento do riser. A respeito do ângulo, foi observado que este tem efeitos significativos sobre a distribuição radial da temperatura e rendimento da gasolina.

Lopes (2012) simulou o riser de FCC usando uma modelagem tridimensional, trifásica e modelo cinético de 4-lumps. Em seu trabalho foi estudada a influência da geometria de saída sobre o escoamento e sobre o rendimento dos produtos. Foi observado que pequenas mudanças na geometria do riser têm efeito significativo sobre o processo. Os resultados mostraram que o uso de saídas abruptas gera retorno de sólidos, aumento do tempo de residência do catalisador e acúmulo de catalisador no topo do riser. Foi observado também um aumento do rendimento da gasolina com o aumento do tempo de residência da mistura reativa. Porém, no modelo cinético considerado não ocorre o craqueamento da gasolina. Desta forma, maiores tempos de residência aumentam o rendimento da gasolina.

A relação catalisador/óleo (RCO) foi estudada por Nayak et al. (2005), Wu et al. (2010), Chang et al. (2012) e Alvarez-Castro (2015). Nayak et al. (2005) variaram a RCO de 6-12, e observaram que o incremento da RCO de 6 para 12 aumentou a conversão da carga de 70%

para 87%. Em relação ao rendimento da gasolina foi observado que o aumento da RCO de 6 para 8 aumentou o rendimento da gasolina de 51% para 58,7%, além disso, foi observado que aumento da RCO acima de 8 não teve efeito sobre o rendimento da gasolina. Wu et al. (2010) estudaram os efeitos da RCO (variando de 5-20) sobre o fenômeno de formação de *cluster* e sobre o tempo de residência do catalisador. Eles observaram que o aumento da RCO resulta em um aumento da formação de cluster, e um aumento de 5 para 15 da RCO duplica o tempo de residência do catalisador. Chang et al. (2012) observaram que, com o incremento da RCO de 7 para 8,1 e 9, a conversão da carga aumenta de 93,1% para 94,8% e 95,1% e o rendimento do coque aumenta de 8,16% para 8,24% e 8,62%, respectivamente. Ao mesmo tempo, não foram observados efeitos significativos sobre o rendimento da gasolina. Alvarez-Castro et al. (2015) variaram a RCO de 6,1-10,1. Os resultados mostraram que o aumento da relação catalisador/carga aumenta a conversão da carga e o rendimento de produtos indesejados (coque, gases secos), ao passo que diminui o rendimento da gasolina e do diesel.

A temperatura de entrada do catalisador também foi estudada por alguns autores. Chang et al. (2012) avaliaram três diferentes temperaturas (903,15 K, 913,15 K e 923,15 K). A utilização destas temperaturas resultou nas seguintes temperaturas de saída, respectivamente, 788,5 K, 792,9 K e 799,4 K. Apesar disso, os resultados mostraram que esta variável não apresentou influência significativa na distribuição dos produtos. Alvarez-Castro et al. (2015) testaram uma faixa maior de temperatura inicial do catalisador, variando de 813,15 K até 1013,15 K. As simulações mostraram que o aumento da temperatura diminui o rendimento da gasolina e do diesel, enquanto que aumenta a conversão e o rendimento do coque, gases leves e gases secos.

## 4. MODELAGEM MATEMÁTICA

Para obter um modelo adequado que possa descrever os fenômenos que ocorrem no interior do riser é necessário levar em conta os aspectos fluidodinâmicos e térmicos que permitam uma melhor estimativa e caracterização dos produtos, a fim de obter resultados mais próximos dos industriais. Nesta seção serão apresentadas as equações, tomando-se como base o ANSYS/CFX-Solver-Theory-Guide (2012), que compõem a modelagem numérica do escoamento, sendo utilizado um modelo transiente de fluxo tridimensional.

### 4.1 Equação da continuidade

Para descrever os fenômenos de transporte do escoamento bifásico gás-sólido foi utilizada a abordagem *Euleriana-Euleriana*, a qual implica que ambas as fases são tratadas como fases contínuas e interpenetráveis. As equações de transporte que descrevem a conservação de massa do sistema são:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g) = -\dot{m}_{coque} \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s \mathbf{u}_s) = \dot{m}_{coque} \quad (2)$$

Onde  $\varepsilon$ ,  $\rho$  e  $u$  são a fração volumétrica, densidade e velocidade para cada fase, respectivamente. Os subscritos  $g$  e  $s$  representam a fase gás e a fase sólida, respectivamente. O termo  $\dot{m}_{coque}$  é um termo fonte adicionado à simulação e representa a transferência de massa por volume da fase gás para a fase sólida pela deposição de coque no catalisador. Nas simulações onde não ocorre a transferência entre as fases este termo é igual a zero, enquanto que nas simulações onde há transferência este termo é igual ao somatório das taxas de formação do coque.

### 4.2 Equação da quantidade de momento

As equações da quantidade de momento são expressas a seguir:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g \mathbf{u}_g) = \nabla \cdot [\varepsilon_g \mu_g (\nabla \mathbf{u}_g + (\nabla \mathbf{u}_g)^T)] - \varepsilon_g \nabla p + \varepsilon_g \rho_g \mathbf{g} + \beta (\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_g) + (\mathbf{u}_s \dot{m}_{coque} - \mathbf{u}_g \dot{m}_{coque}) \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s \mathbf{u}_s) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s \mathbf{u}_s \mathbf{u}_s) = \nabla \cdot [\varepsilon_s \mu_s (\nabla \mathbf{u}_s + (\nabla \mathbf{u}_s)^T)] - \varepsilon_s G \nabla p + \varepsilon_s \rho_s \mathbf{g} + \beta (\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_s) + (\mathbf{u}_g \dot{m}_{coque} - \mathbf{u}_s \dot{m}_{coque}) \quad (4)$$

Onde  $\mu$  é a viscosidade,  $g$  é a aceleração gravitacional,  $p$  é a pressão,  $G$  é o módulo de elasticidade e  $\beta$ , a transferência de momento na interface. No presente trabalho foram estudados diferentes modelos para representar o termo de transferência de momento entre as fases, os quais são apresentados na seção 4.2.1.

O módulo de elasticidade ( $G$ ) é usado para ajustar a pressão nos sólidos, e representa uma força de repulsão entre as partículas, utilizada para manter o empacotamento máximo e expressa pela seguinte expressão (Gidaspow, 1994):

$$G = G_0 \exp[c(\varepsilon_s - \varepsilon_{s,max})] \quad (5)$$

Onde  $G_0$  é o módulo de elasticidade de referência, normalmente definido como 1,  $c$  é o módulo de compactação e  $\varepsilon_{s,max}$  é a fração volumétrica máxima para fase granular. Para partículas esféricas monodispersas, o recheio limite é aproximadamente 0,63.

#### 4.2.1 Modelos de Arraste

O coeficiente de transferência da quantidade de movimento entre as fases, como mencionado na seção 3.3.1, estabelece a quantidade de momento transferido da fase contínua para a fase dispersa, incluindo então, o arraste da fase sólida pela fase gasosa. Neste sentido, como o modelo de arraste tem forte influência sobre o escoamento gás-sólido, diferentes modelos foram implementados no código do software CFX e testados. Dentre os modelos disponíveis na literatura foram testados os modelos de Gidaspow (1994), modelo este já implementado no CFX, e os modelos EMMS de Yang et al. (2003) e EMMS de Shah et al. (2015).

##### **Gidaspow**

O modelo de Gidaspow combina as correlações de Wen e Yu (1966) para regiões com baixa concentração de sólidos ( $\varepsilon_s < 0,2$ ), com as equações de Ergun propostas para regiões densas ( $\varepsilon_s > 0,2$ ).

- Para regiões densas ( $\varepsilon_s > 0,2$ )

$$\beta = 150 \frac{\varepsilon_s^2 \mu_g}{\varepsilon_g d_s^2} + \frac{7 |\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_g| \varepsilon_s \rho_g}{4 d_s} \quad (6)$$

- Para regiões diluídas ( $\varepsilon_s < 0,2$ )

$$\beta = \frac{3}{4} C_D \frac{|\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_g| \varepsilon_s \varepsilon_g \rho_g \varepsilon_g^{-2,65}}{d_s} \quad (7)$$

Onde  $d_s$  é o diâmetro da partícula sólida e  $C_D$  é o coeficiente de arraste. Quando  $Re_s > 1000$ , o coeficiente de arraste é independente do número de Reynolds, pois os efeitos de inércia dominam os efeitos da viscosidade:

$$C_D = 0,44 \quad (8)$$

No entanto quando  $Re_s < 1000$  ambos os efeitos são importantes, sendo  $C_D$  determinado pela correlação experimental da equação 9.

$$C_D = \frac{24}{Re_s} [1 + 0,15(Re_s)^{0,687}] \quad (9)$$

O número de Reynolds é obtido pela equação 10.

$$Re_s = \frac{\rho_g \varepsilon_g d_s |\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_g|}{\mu_g} \quad (10)$$

### EMMS-Yang

Este modelo difere do modelo de Gidaspow por considerar em sua formulação o fenômeno de formação de *cluster*, o qual está presente na maioria dos escoamentos gás-sólidos.

- Para regiões densas ( $\varepsilon_g < 0,74$ )

$$\beta = 150 \frac{\varepsilon_s^2 \mu_g}{\varepsilon_g d_s^2} + \frac{7 |\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_g| \varepsilon_s \rho_g}{4 d_s} \quad (11)$$

- Para regiões diluídas ( $\varepsilon_g \geq 0,74$ )

$$\beta = \frac{3}{4} C_D \frac{|\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_g| \varepsilon_s \varepsilon_g \rho_g f(\varepsilon_g)}{d_s} \quad (12)$$

Neste modelo o coeficiente de arrasto ( $C_D$ ) é também calculado segundo as equações 8 e 9. O termo  $f(\varepsilon_g)$  que aparece na equação 12 é um fator de correção, utilizado para representar a influência dos *clusters* sobre a força de arrasto. Este termo é calculado conforme as equações 13-15:

$$f(\varepsilon_g) = -0,576 + \frac{0,0214}{4(\varepsilon_g - 0,7463)^2 + 0,0044} \quad 0,74 \leq \varepsilon_g \leq 0,82 \quad (13)$$

$$f(\varepsilon_g) = -0,0101 + \frac{0,0038}{4(\varepsilon_g - 0,7789)^2 + 0,0040} \quad 0,82 < \varepsilon_g \leq 0,97 \quad (14)$$

$$f(\varepsilon_g) = -31,8295 + 32,8295 \varepsilon_g \quad \varepsilon_g > 0,97 \quad (15)$$

### EMMS-Shah

O modelo EMMS-Shah também considerar em sua formulação o fenômeno de formação de *cluster*. Este modelo apresenta um equacionamento semelhante ao modelo EMMS-Yang, os quais diferem-se um do outro pela modificação do valor de fração de gás entre o regime denso e diluído e, por apresentar funções diferentes na região diluída.

- Para regiões densas ( $\varepsilon_g \leq 0,6$ )

$$\beta = 150 \frac{\varepsilon_s^2 \mu_g}{\varepsilon_g d_s^2} + \frac{7}{4} \frac{|\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_g| \varepsilon_s \rho_g}{d_s} \quad (16)$$

- Para regiões diluídas ( $\varepsilon_g \geq 0,6$ )

$$\beta = \frac{3}{4} C_D \frac{|\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_g| \varepsilon_s \varepsilon_g \rho_g f(\varepsilon_g)}{d_s} \quad (17)$$

Neste modelo o coeficiente de arrasto ( $C_D$ ) é também calculado segundo as equações 8 e 9. O termo  $f(\varepsilon_g)$  que aparece na equação 17 é um fator de correção, utilizado para representar a influência dos *clusters* sobre a força de arrasto. Este termo é calculado conforme as equações 18-20:

$$f(\varepsilon_g) = 1449.2\varepsilon_g^4 - 4692.4\varepsilon_g^3 + 5722.4\varepsilon_g^2 - 3117.2\varepsilon_g + 641.1 \quad 0,6 \leq \varepsilon_g \leq 0,8 \quad (18)$$

$$f(\varepsilon_g) = 124.77\varepsilon_g^4 - 474.59\varepsilon_g^3 + 681.97\varepsilon_g^2 - 439.94\varepsilon_g + 108.15 \quad 0,8 < \varepsilon_g \leq 0,98 \quad (19)$$

$$f(\varepsilon_g) = -29.739 + 30.739 \varepsilon_g \quad \varepsilon_g > 0,98 \quad (20)$$

### 4.3 Equações de energia

As equações de energia para escoamento bifásico e reativo são descritas a seguir.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g H_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g H_g) = \nabla \cdot [\varepsilon_g \lambda_g \nabla T_g] + h_{gs} \cdot (T_s - T_g) + \varepsilon_g \rho_g \cdot \sum_r \Delta H_r \cdot \frac{\partial C_r}{\partial t} + (H_s \dot{m}_{coque} - H_g \dot{m}_{coque}) \quad (21)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s H_s) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s \mathbf{u}_s H_s) = \nabla \cdot [\varepsilon_s \lambda_s \nabla T_s] + h_{gs} \cdot A_{g/s} (T_g - T_s) + (H_g \dot{m}_{coque} - H_s \dot{m}_{coque}) \quad (22)$$

Sendo  $H$ ,  $T$ ,  $\lambda$ ,  $h_{gs}$ ,  $A_{g/s}$ , a entalpia, a temperatura, a condutividade térmica, o coeficiente de transferência de calor entre as fases e a área interfacial, respectivamente. O último termo da equação 21 é referente às reações endotérmicas de craqueamento. O cálculo do calor de reação é feito de acordo com a produção de coque. É reportado que são necessários  $9,127 \times 10^3$  kJ para produzir 1 kg de coque. Assim, o calor de reação é igual a  $9,127 \times 10^3$  kJ multiplicado pela massa de coque (CHANG et al, 2012, LI et al., 2013).

Usualmente, para sistema com fase sólida dispersa, o coeficiente de transferência de calor é expresso em função do número de Nusselt ( $Nu$ ), da condutividade térmica e do diâmetro da partícula, da seguinte forma:

$$h_{gs} = \frac{\lambda_g \cdot Nu}{d_p} \quad (23)$$

O coeficiente de transferência de calor e o número de Nusselt podem ser constantes, baseados em correlações empíricas. No entanto, existem algumas correlações que podem ser utilizadas para determinar esses valores. Uma correlação amplamente utilizada para estimar esses valores em sistemas com fase sólida dispersa foi proposta por Rans & Marshall, sendo essa aplicada no presente estudo. Nela, o número de Nusselt ( $Nu$ ) é uma função do número de Reynolds da partícula ( $Re$ ) e do número de Prandtl ( $Pr$ ) do fluido no entorno desta, conforme a equação 24:

$$Nu = 2,0 + 0,6.Re^{0,5}.Pr^{0,33} \quad (24)$$

#### 4.4 Turbulência

Existem diferentes formas de considerar os efeitos da turbulência sobre o escoamento. Segundo Bird et al. (1960), é possível descrever o escoamento turbulento por meio do uso das equações de continuidade e momento diretamente nos cálculos dos perfis de velocidade em regime turbulento, sem adicionar nenhum outro termo. Esta abordagem é conhecida como DNS (*Direct Numerical Simulation*). Contudo, tal abordagem exige que o domínio do problema seja dividido em volumes menores que o tamanho do menor vórtice dentro da escala de Kolmogorou. Logo, esta consome enorme tempo e exige elevado poder computacional, limitando seu uso a escoamentos com número de Reynolds baixo e equipamentos de escala reduzida. A abordagem LES (*Large Eddy Simulation*) é similar à DNS, contudo, essa técnica consiste na solução direta das equações da continuidade e movimento nas regiões onde se encontram os maiores vórtices e na aplicação de modelo algébrico simples para a predição dos vórtices menores, diminuindo assim os recursos computacionais. O uso dessa abordagem está se tornando popular na investigação de escoamento turbulento, visto que resulta em predições exatas da turbulência. No entanto, apesar da abordagem LES necessitar de menos recursos computacionais do que a DNS, ambas requerem elevado refino de malha numérica e passos de tempo pequenos, sendo ainda elevado seu custo computacional em relação a outros modelos.

Desta forma, uma alternativa na solução de problemas de escoamento turbulento é resolver as equações de Navier-Stokes utilizando valores médios. Essa abordagem é conhecida como “Reynolds Averaged Navier-Stokes (RANS) Equations”. Nesta abordagem as variáveis dependentes do tempo podem ser representadas pela soma de um valor médio no tempo e uma flutuação devido à turbulência, cuja representação de uma variável qualquer pode ser expressa da seguinte forma:

$$\mathbf{u}_i = \bar{\mathbf{u}}_i + \mathbf{u}'_i \quad (25)$$

Substituindo-se essas expressões nas equações instantâneas da continuidade e momento e se tomando um tempo médio sobre muitos ciclos de flutuação, aparecem novos termos nas equações de transporte, conhecidos como tensores de Reynolds ( $\overline{u'_i u'_j}$ ), os quais representam os efeitos da turbulência sobre o escoamento. A modelagem dos tensores de Reynolds é feita utilizando-se formulações semi-empíricas, sendo a abordagem de Boussinesq (1877) uma das

mais utilizadas, na qual em analogia à tensão laminar, os tensores de Reynolds podem ser expressos por gradientes de velocidade, como segue:

$$\rho \cdot (\overline{\mathbf{u}_i \mathbf{u}_j}) = \mu_{Turb} \left[ \nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u}^T) - \frac{2}{3} (\rho k + \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{u}) \right] \quad (26)$$

Na equação 26 aparece a viscosidade turbulenta ( $\mu_{Turb}$ ) que, diferente da viscosidade laminar, depende do regime de escoamento e não do fluido. Assim pode-se introduzir um novo conceito, a viscosidade efetiva, que é expressa pela equação 27.

$$\mu_g = \mu_{lam,g} + \mu_{turb,g} \quad (27)$$

Outros modelos de turbulência RANS não utilizam a hipótese de Boussinesq (1877). Nestes modelos, assume-se uma viscosidade anisotrópica e aplica-se uma equação de transporte para o cálculo de cada um dos tensores de Reynolds, além disso, é utilizada uma equação para o cálculo da taxa de dissipação. Esse tipo de abordagem é conhecido por RSM (*Reynolds Stress Model*).

Existem diferentes modelos de turbulência RANS disponíveis no ANSYS CFX 14.0, não obstante, deve-se salientar que ainda não existe um modelo de turbulência capaz de prever o escoamento turbulento com suficiente precisão, visto que todos se utilizam de algum nível de aproximação. Na Figura 14 são mostrados diferentes modelos de turbulência encontrados no ANSYS CFX 14.0. Desta forma, no presente trabalho serão utilizados três modelos RANS: dois modelos de viscosidade turbulenta e um modelo RMS. Dentre os modelos de viscosidade turbulenta os modelos k- $\omega$  e o k- $\epsilon$ , sendo este último um dos mais utilizados em simulações de riser de FCC. Já o SSG foi o modelo escolhido dentro da abordagem RMS.

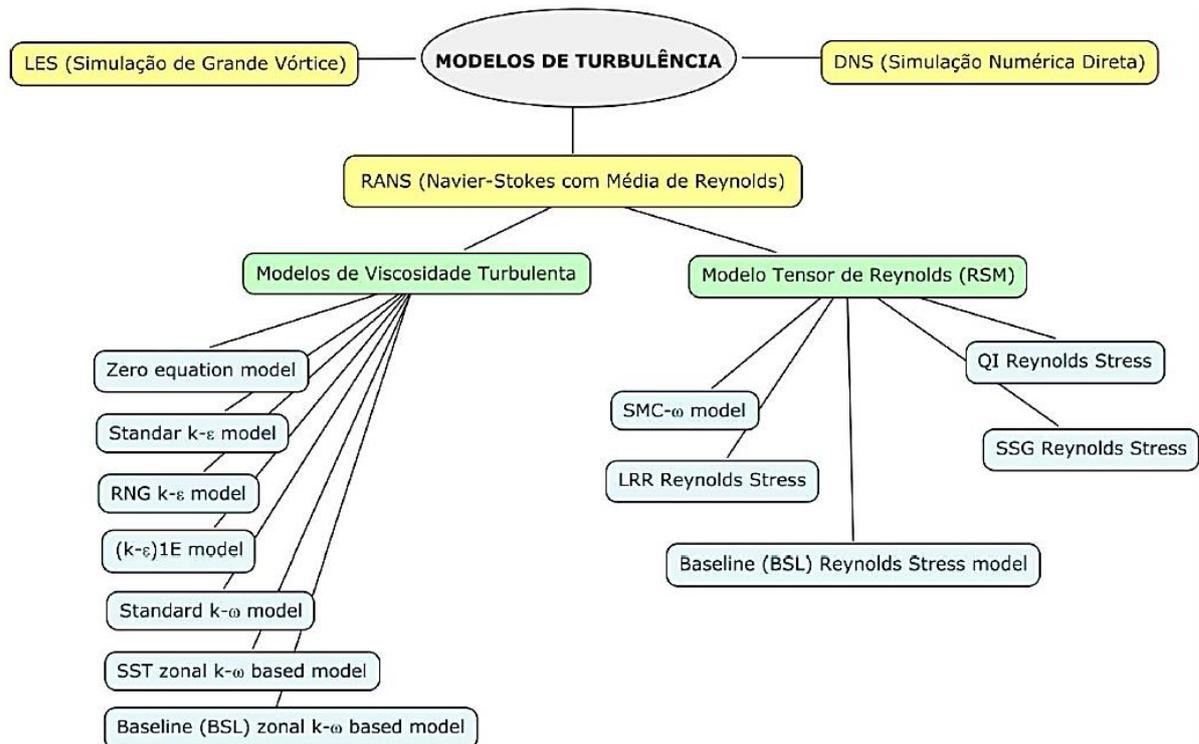


Figura 14 - Modelos de turbulência disponíveis no ANSYS CFX-14. Fonte Vergel (2013).

#### 4.4.1 Modelo k-épsilon

O modelo k-épsilon ( $k-\varepsilon$ ) pertence à família de modelos de duas equações. Ele é semi-empírico, em grande parte baseado em observações de escoamento com alto número de Reynolds e assumindo a existência de uma turbulência isotrópica. Consiste na inclusão de duas equações para determinar os tensores de Reynolds.

O modelo  $k-\varepsilon$  introduz duas novas variáveis no sistema de equações, que são a energia cinética turbulenta ( $k$ ) e a taxa de dissipação de energia cinética turbulenta ( $\varepsilon$ ). Estas variáveis são relacionadas com a viscosidade turbulenta  $\mu_{turb,g}$  através da equação 28:

$$\mu_{turb,g} = \rho_g \cdot C_\mu \cdot \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (28)$$

Onde  $C_\mu$  é uma constante do modelo  $k - \varepsilon$ .

Esse modelo adiciona duas novas equações ao sistema de equações de transporte, neste caso, uma para a energia cinética turbulenta e outra para sua dissipação. Assim, por meio de equações de transporte são determinados os valores  $k$  e  $\varepsilon$  a partir das equações 29 e 30.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \cdot \rho_g \cdot k) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \cdot \rho_g \cdot \mathbf{u}_g \cdot k) = \nabla \cdot \left[ \varepsilon_g \left( \mu_{lam,g} + \frac{\mu_{turb,g}}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + \varepsilon_g \cdot P^k - \varepsilon_g \cdot \rho_g \cdot \varepsilon \quad (29)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \cdot \rho_g \cdot \epsilon) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \cdot \rho_g \cdot \mathbf{u}_g \cdot \epsilon) = \nabla \cdot \left[ \varepsilon_g \left( \mu_{lam,g} + \frac{\mu_{turb,g}}{\sigma_\epsilon} \right) \nabla \epsilon \right] + \frac{\varepsilon_g \epsilon}{k} (C_{\epsilon,1} \cdot P^k - C_{\epsilon,2} \cdot \epsilon \cdot \rho_g) \quad (30)$$

No qual,  $P^k$  é a produção turbulenta devido às forças viscosas e as grandezas  $C_{\epsilon,1}, C_{\epsilon,2}, \sigma_\epsilon, \sigma_k$  são constantes empíricas.

#### 4.4.2 Modelo k-omega

O modelo k-omega (k- $\omega$ ) foi o primeiro modelo de turbulência de duas equações, proposto inicialmente por Kolmogorov em 1942. Wilcox (1998) modificou este modelo para simular a turbulência junto à parede, onde o número de Reynolds é baixo. Neste modelo também são utilizadas duas equações para o cálculo da turbulência, uma para a energia cinética turbulenta (k) e outra para a frequência da turbulência ( $\omega$ ). Semelhante ao modelo  $k - \varepsilon$ , essas variáveis são relacionadas por meio da viscosidade turbulenta  $\mu_{turb,g}$ . As equações para a modelagem deste modelo são apresentadas abaixo.

$$\mu_{turb,g} = \rho_g \cdot \frac{k}{\omega}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \cdot \rho_g \cdot k) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \cdot \rho_g \cdot \mathbf{u}_g \cdot k) = \nabla \cdot \left[ \varepsilon_g \left( \mu_{lam,g} + \frac{\mu_{turb,g}}{\sigma_{k1}} \right) \nabla k \right] + \varepsilon_g \cdot P^k - \varepsilon_g \cdot \rho_g \cdot \beta' \cdot \omega \quad (31)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \cdot \rho_g \cdot \epsilon) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \cdot \rho_g \cdot \mathbf{u}_g \cdot \epsilon) = \nabla \cdot \left[ \varepsilon_g \left( \mu_{lam,g} + \frac{\mu_{turb,g}}{\sigma_w} \right) \nabla \omega \right] + \frac{\varepsilon_g \omega}{k} \cdot P^k \cdot \alpha_1 - \varepsilon_g \cdot \rho_g \cdot \beta_1 \cdot \omega^2 \quad (32)$$

No qual,  $P^k$  é a produção turbulenta devido às forças viscosas e as grandezas  $\alpha_1, \beta', \beta_1, \sigma_\epsilon, \sigma_k$  são constantes empíricas.

#### 4.4.3 Modelo SSG

O modelo SSG assume uma viscosidade anisotrópica e resolve as equações de transporte para cada um dos tensores de Reynolds individualmente em cada uma das três direções coordenadas. Segundo Florez (2014) devido ao termo de produção e à modelagem anisotrópica dos tensores, os modelos de tensores de Reynolds, teoricamente, se tornam mais adequados para modelagem de escoamentos complexos. Contudo, em consequência dessa modelagem mais complexa, esse tipo de modelo tem maior problema na convergência e exige maior custo computacional.

No modelo SSG, as equações de transporte para os tensores de Reynolds são equacionadas da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_g \cdot \rho_g \overline{\mathbf{u}'_i \mathbf{u}'_j}) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \cdot \rho_g \cdot \mathbf{u}_g \overline{\mathbf{u}'_i \mathbf{u}'_j}) = P_{ij} + \varepsilon_g \phi_{ij} + \nabla \cdot \left[ \varepsilon_g \left( \mu_{lam,g} + \rho_g \frac{C_\mu k^2}{\sigma_k \varepsilon} \right) \overline{\nabla \mathbf{u}'_i \mathbf{u}'_j} \right] - \frac{2}{3} \varepsilon_g \delta_{ij} \rho_g \varepsilon \quad (33)$$

Onde  $P_{ij}$  é a produção turbulenta e  $\phi_{ij}$  é a correlação pressão-tensão.

Como a taxa de dissipação de energia cinética turbulenta aparece nas equações dos tensores, faz necessário uma equação para seu cálculo, cujo equacionamento é o mesmo mostrado no modelo  $k - \varepsilon$ , sendo calculado pela equação 30.

A correlação pressão-tensão é um dos termos mais importantes nos modelos das tensões de Reynolds, cujas relações podem ser expressas pelas equações abaixo:

$$\phi_{ij} = \phi_{ij1} + \phi_{ij2} \quad (34)$$

$$\phi_{ij1} = -\rho_g \varepsilon \left( C_{s1} a + C_{s2} \left( a a - \frac{1}{3} a \cdot a \delta \right) \right) \quad (35)$$

$$\phi_{ij2} = -C_{r1} P a + C_{r2} \rho_g k_S - C_{r3} \rho_g k \sqrt{a \cdot a} + C_{r4} \rho_g \left( a S^T + S a^T - \frac{2}{3} a \cdot S \delta \right) + C_{r5} \rho_g k (a W^T + W a^T) \quad (36)$$

$$a = \frac{\overline{\mathbf{u}'_i \mathbf{u}'_j}}{k} - \frac{2}{3} \delta \quad (37)$$

$$S = \frac{1}{2} (\nabla u + (\nabla u)^T) \quad (38)$$

$$W = \frac{1}{2} (\nabla u - (\nabla u)^T) \quad (39)$$

Onde  $a$  é o tensor anisotrópico,  $S$  é a taxa de tensão e  $W$  é a vorticidade. Os termos  $C_{r1}$ ,  $C_{r2}$ ,  $C_{r3}$ ,  $C_{r4}$ ,  $C_{r5}$ ,  $C_{s1}$  e  $C_{s2}$  são constantes do modelo.

#### 4.5 Modelo Cinético

No presente trabalho foi utilizado o modelo de 12-lumps proposto por Wu et al. (2008), no qual os componentes do petróleo e os produtos são divididos em lumps, como é mostrado na Tabela 3. Além disso, é apresentado na Figura 15 o esquema cinético gerado por este modelo.

Tabela 3- Lumps do modelo cinético de Wu et al. (2009).

Símbolo do lump	Lump	Ponto de ebulição
$S_S$	Saturados na carga	613,15 K+
$S_A$	Aromáticos na carga	
$S_R$	Resinas e asfaltenos na carga	
$D_I$	Óleo diesel	477,15 K-613,15K
$G_S$	Saturados na gasolina	$C_5 - 477,15K$
$G_O$	Oleofinas na gasolina	
$G_A$	Aromáticos na gasolina	
$L_P$	Alcanos leves	$C_3 - C_4$
$L_{O3}$	Propileno	
$L_{O4}$	Butano	
$D_R$	Gases secos	$C_1+C_2+H_2$
$C_K$	Coque	

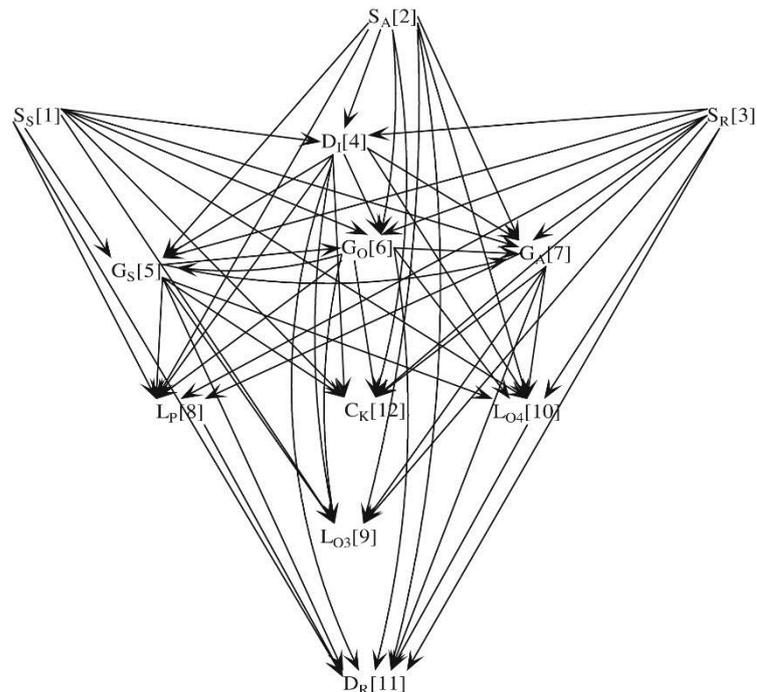


Figura 15- Modelo de 12 lumps. (Wu et al., 2009)

Com isso, a equação para a variação das espécies químicas é mostrada a seguir:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g Y_{i,g}) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g u_g Y_{i,g}) = \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \Gamma_i \nabla Y_{i,g}) + R_i \quad (40)$$

Onde  $Y_{i,g}$  representa a concentração mássica da espécie  $i$  na fase gasosa,  $\Gamma_i$  é o coeficiente de difusão da espécie  $i$  na fase gasosa e  $R_i$  é a taxa de consumo ou produção das espécies devido às reações de craqueamento.

A taxa de reação  $R_i$  é dada pela equação 41.

$$R_i = -\Phi(t) \cdot F(N) \cdot F(A) \cdot k_i \cdot (\rho \alpha_i) (\rho_s \varepsilon_s) \quad (41)$$

Em que os três primeiros termos,  $\Phi(t)$ ,  $F(N)$  e  $F(A)$  representam a atividade do catalisador em função da deposição de coque, envenenamento por nitritos alcalinos e adsorção de aromáticos policíclicos, respectivamente;  $k_i$  são as constantes cinéticas (apresentadas na Tabela 4),  $\rho_s \varepsilon_s$  representa a quantidade de catalisador presente no volume e  $\rho \alpha_i$  é o conteúdo em massa da espécie  $i$  na fase gasosa.

A equação 42 é a função que representa a atividade do catalisador em função da deposição de coque, sendo expressa em função do tempo de residência e do fator  $\alpha$ , o qual é obtido experimentalmente e reportado na Tabela 4. As Equações 43 e 44 descrevem a desativação do catalisador pelo envenenamento por nitritos alcalinos e pela adsorção de aromáticos policíclicos, respectivamente.

$$\Phi(t) = e^{(-\alpha t)} \quad (42)$$

$$F(N) = \frac{1}{1 + k_N C_N} \quad (43)$$

$$F(A) = \frac{1}{1 + k_A (C_A + C_R)} \quad (44)$$

Em que  $k_N, C_N$  são o fator de envenenamento por nitrogênio básico na carga e percentagem de nitrogênio básico. E os termos  $k_A, C_A, C_R$ , são o fator de adsorção de aromáticos na carga, a porcentagem mássica de aromáticos e resinas na carga. Na Tabela 4 são apresentados os valores da constante cinética e energia de ativação utilizados e as constantes relacionadas à desativação do catalisador, para os cálculos das taxas de reações.

Tabela 4- Constantes cinéticas e energia de ativação do modelo de 12-lumps (Chan et al,2012)

Caminhos de reação	Energia de ativação (kJ/mol)	Constant cinética (m <sup>3</sup> /kg/s)	Caminhos de reação	Energia de ativação (kJ/mol)	Constant cinética (m <sup>3</sup> /kg/s)
1→4	2,7251	0,8309	4→6	13,0832	0,05712
1→5	0,9432	0,1705	4→7	12,2401	0,2716
1→6	1,2912	0,8854	4→8	8,2513	0,02983
1→7	7,2956	0,0516	4→9	3,7156	0,005163
1→8	13,03682	0,0160	4→10	3,4688	0,008104
1→9	8,9495	0,0320	4→11	16,3068	0,09068
1→10	7,7870	0,0094	4→12	10,2884	0,2953
1→11	8,8766	0,01116	5→6	14,641	0,01762
1→12	9,5764	0,009691	5→7	15,7166	0,06452
2→4	4,7964	1,0488	5→8	15,3998	0,000109
2→5	4,0451	0,1679	5→9	13,124	0,07185
2→6	14,1004	0,1510	5→10	12,8934	0,2853
2→7	13,5735	0,2189	5→11	18,2895	0,08753
2→8	0,7088	0,04371	5→12	19,805	0,01101
2→9	3,4203	0,09726	6→5	12,6572	0,04536
2→10	3,7921	0,04795	6→7	8,9658	0,4008
2→11	4,7483	0,04531	6→8	13,5233	9,70E-13
2→12	3,3867	0,07244	6→9	12,1083	0,1863
3→4	10,1081	0,1928	6→10	12,1945	0,1563
3→5	14,3479	0,2450	6→11	14,6554	0,1371
3→6	15,8237	1,1487	6→12	11,3696	0,04921
3→7	16,0157	0,1235	7→8	14,0169	1,14E-5
3→8	0,9537	0,3900	7→9	11,9348	0,09565
3→9	1,9214	0,1617	7→10	10,4221	0,4191
3→10	1,35212	0,1076	7→11	10,2512	0,4263
3→11	4,0009	0,1039	7→12	9,3636	0,2278
3→12	3,9143	0,1169	8→11	30,3051	0,2538
4→5	14,4455	0,06207	10→11	38,5004	0,2344
k <sub>A</sub> =0,3854		k <sub>N</sub> =0,2009		α=0,2543	

Assim, fez-se necessário implementar as Equações 41 a 44 no código do CFX, a fim de representar a desativação do catalisador e dependência da constante cinética com a temperatura e concentração de catalisador. Essas equações foram introduzidas no código do CFX por meio de CEL (CFX Expression Language) e termos fontes.

## 5. METODOLOGIA E CASOS PROPOSTOS

Esta etapa do estudo tem como objetivo apresentar a metodologia que foi utilizada para o desenvolvimento do trabalho. O presente trabalho foi dividido em cinco etapas: estudo fluidodinâmico, implementação do modelo cinético e implementação da transferência de coque para o catalisador, implementação da desativação em função do teor de coque, estudo da influência do modelo de arraste e turbulência sobre a cinética e estudo estatístico das condições operacionais. Desta forma esta seção está dividida em sub-seções, nas quais são apresentadas de forma detalhada as condições operacionais e geometrias utilizadas, bem como aspectos numéricos e configurações da modelagem.

### 5.1 Etapa 1: Estudo Fluidodinâmico

Na etapa do estudo fluidodinâmico, foram avaliadas a influência dos modelos de arraste e de turbulência sobre o perfil fluidodinâmico do escoamento gás-sólido em leito fluidizado a frio. Para validação dos modelos, os resultados das simulações foram comparados com os dados obtidos nos experimentos realizados por Parssinen e Zhu (2001). Desta forma, utilizou-se a mesma geometria e condições operacionais que os autores nas simulações. A geometria, as condições operacionais e propriedades físicas das espécies utilizadas são apresentadas na Figura 16 e Tabela 5, respectivamente. Foram testados os modelos de arraste EMMS de Yang et al. (2003), EMMS de Shah et al. (2015) e Gidaspow (1994), bem como dos modelos de turbulência  $k-\epsilon$ ,  $k-\omega$  e SSG.

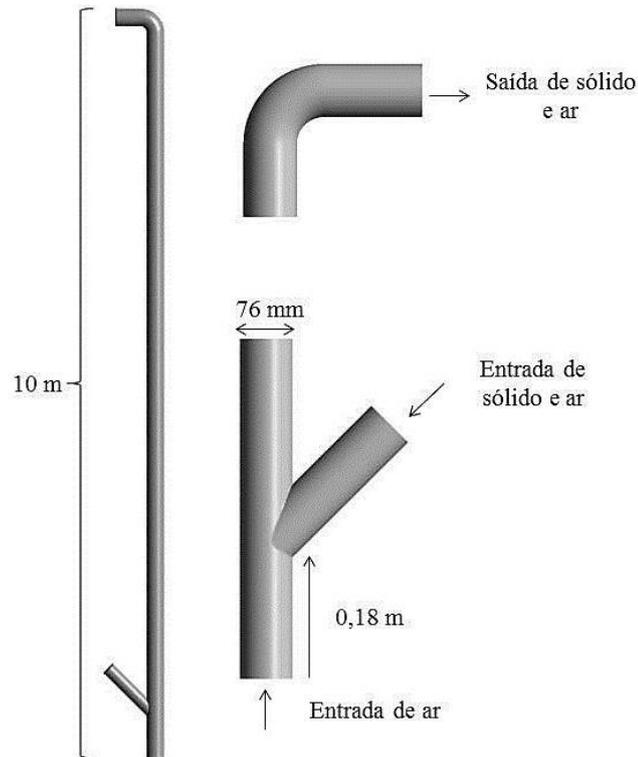


Figura 16 - Geometria e dimensões do riser de Parssinen e Zhu (2001).

Tabela 5 - Condições operacionais e propriedades das espécies (Parssinen e Zhu, 2001).

<b>Ar</b>		
Densidade do ar		1,225 kg/m <sup>3</sup>
Viscosidade do ar		1,7894 x 10 <sup>-5</sup> Pa.s
<b>Sólido</b>		
Densidade do sólido		1500 kg/m <sup>3</sup>
Diâmetro do sólido		67 μm
Fração de empacotamento		0,63
<b>Entrada de ar</b>		
Velocidade		8 m/s
Fração volumétrica de ar		1
Fração volumétrica de sólido		0
<b>Entrada de sólido</b>		
Fluxo mássico		300 kg/m <sup>2</sup> s
Fração volumétrica de ar		0,4
Fração volumétrica de sólido		0,6

Na Tabela 6 são apresentadas as configurações da simulação. O tempo total de simulação foi de 15 segundos, sendo que 10 segundos foram utilizados para garantir que a simulação estivesse no estado pseudoestacionário e o tempo restante foi utilizado para o cálculo da média temporal. Este procedimento está de acordo com o trabalho realizado por

Armellini (2015), que fez um estudo detalhado sobre a influência do tempo de simulação e o tempo de média temporal para o mesmo caso simulado.

Tabela 6 - Configurações do *solver*.

Ar	Fase contínua
Sólido	Fase dispersa
Entrada de ar	<i>Inlet</i> (velocidade prescrita, temperatura e fração volumétrica)
Entrada de sólido	<i>Inlet</i> (fluxo mássico, temperatura e fração volumétrica)
Saída	<i>Outlet</i> (pressão 0 Pa)
Parede	<i>Free slip</i> para fase sólida e <i>no-slip</i> para fase gás
Discretização da continuidade, momento e volume fraction	<i>Second-order Upwind</i>
Esquema transiente	<i>Second-order</i>
Turbulência	<i>First-order</i>
Tempo de simulação	15 s
Passo de tempo	0,001 s
Número máximo de interações/passos de tempo	5
Critério de convergência	RMS < 10 <sup>-4</sup>

A malha utilizada nas simulações é a mesma ilustrada na Figura 17. Foi realizado o teste de malha, no qual constatou-se que uma malha com aproximadamente 700 mil elementos conferiu aos resultados independência em relação à malha, dado este de acordo com o teste feito por Armellini (2015) e Florez (2014), que simularam o mesmo leito fluidizado. Assim, foi utilizada uma malha hexaédrica com aproximadamente 700 mil elementos.

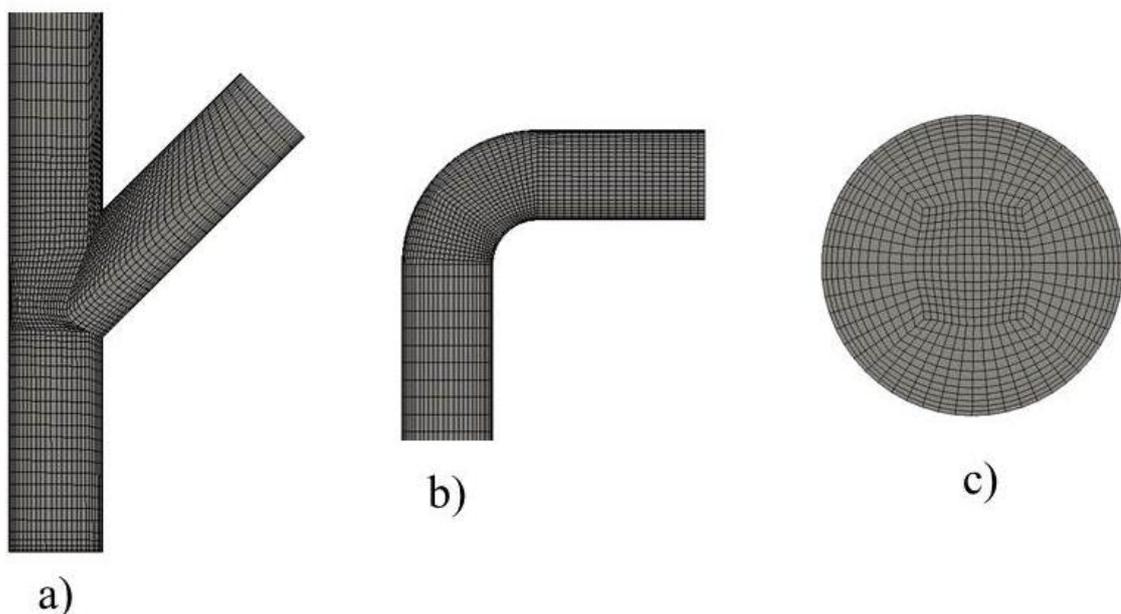


Figura 17 - Detalhamento da malha: a) Fundo, b) topo e c) seção transversal da entrada.

## 5.2 Etapa 2: Implementação do Modelo Cinético

Na segunda etapa, foi implementado o modelo cinético de 12-lumps de Wu et al. (2008). Para validação do modelo, utilizou-se a geometria e condições operacionais reportados por Chang et al. (2012). O fenômeno de vaporização da carga não foi considerado neste trabalho, desta forma a energia transferida do catalisador para vaporização da carga precisa ser descontada, assim as temperaturas de entrada da carga e do catalisador devem ser alteradas dos valores utilizados por Chang et al. (2012). Para o cálculo da energia térmica consumida pela vaporização da carga foi adotado o mesmo procedimento utilizado por Lopes et al. (2012). Isso foi feito igualando-se a energia térmica necessária para vaporizar a carga com o calor sensível fornecido pelo catalisador pela equação 45.

$$m_s C_{p,s} \Delta T_s = m_g \Delta H_{vap} \quad (45)$$

Rearranjando a equação 45, pode-se calcular a variação de temperatura do catalisador da seguinte forma:

$$\Delta T_s = \frac{m_g \Delta H_{vap}}{m_s C_{p,s}} \quad (46)$$

Em que  $m_s$ ,  $m_g$ ,  $C_{p,s}$  e  $\Delta H_{vap}$  são as massas da fase sólida, massa da carga, calor específico do catalisador e entalpia de vaporização da carga, respectivamente. O valor de  $C_{p,s}$  é em torno de 1,09 kJ/kg.K (Lopes, 2012), e a relação entre a massa de catalisador e carga é conhecida e igual 8,1 kg<sub>cat</sub>/kg<sub>carga</sub>. De acordo com Lopes (2012),  $\Delta H_{vap}$  é igual a 400 kJ/kg. Fazendo as contas, o catalisador tem uma variação de aproximadamente 45,3 K, sendo este valor descontado da temperatura de entrada fornecida por Chang et al. (2012). Além disso, como a carga é uma mistura que entra líquida, durante sua vaporização ela tem um aumento de temperatura, pois para misturas durante o fenômeno de vaporização ocorre o aumento da temperatura até que toda mistura esteja vaporizada. Neste sentido, foi utilizada uma temperatura de entrada para a carga de 733 K, valor este encontrado na literatura para a carga completamente vaporizada.

Na Figura 18 são ilustradas a geometria e as dimensões do riser utilizados nesta etapa do trabalho. Este possui duas entradas, uma na base, por onde entra o catalisador e o vapor, e uma para entrada da carga, esta formada por quatro bicos injetores localizados a 1,5 m da base do riser. Foi empregado neste caso uma malha tetraédrica com prismas nas paredes. O teste de malha para um riser destas dimensões já foi realizado em trabalhos anteriores por Alvarez-

Castro (2014) e Pelissari (2015), onde se constatou que uma malha com aproximadamente 1 milhão elementos atinge a estabilidade.

Na Tabela 7 são mostradas as condições operacionais reportadas por Chang et al. (2012) e os valores após considerar a energia transferida pela vaporização da carga, os quais foram utilizados na simulação.

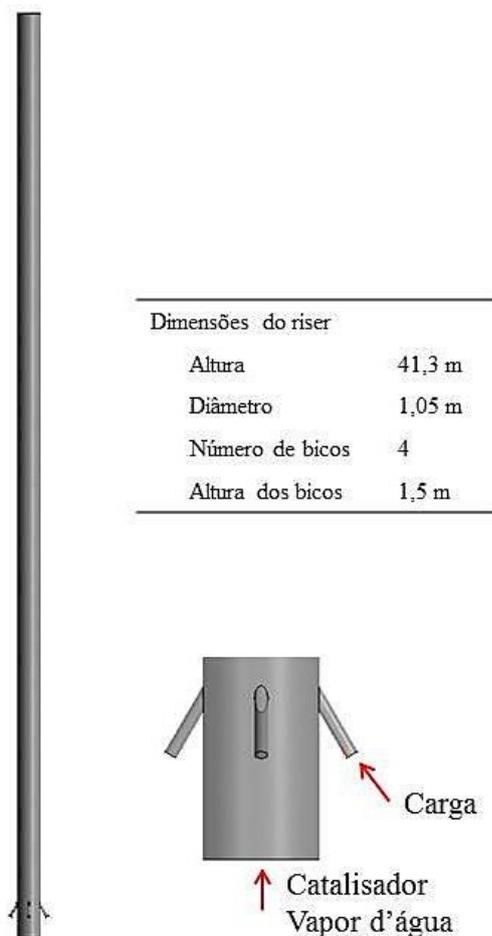


Figura 18 - Geometria e dimensões do riser de Chang et al. (2012).

Tabela 7- Condições iniciais de operação.

Item	Chang et al. (2012)	Com vaporização
Temperatura de reação (K)	793,15	793,15
Tempo de reação (s)	2-3	2-3
Fluxo de alimentação (t/h)	124,46	124,46
Temperatura da carga fresca (K)	543,15	733
Temperatura de entrada do catalisador (K)	913,15	868
Relação catalisador/óleo ( $g_{\text{catalisador}}/g_{\text{carga}}$ )	8,1	8,1

Os valores das propriedades físicas das espécies envolvidas nas reações têm forte influência sobre o perfil fluidodinâmico das simulações, e conseqüentemente sobre a performance do riser, e.g. a densidade da fase contínua afeta a velocidade de escoamento alterando desta forma o tempo de residência da mistura, o que pode aumentar ou diminuir a taxa de reação. Uma vez que, em muitos trabalhos o valor da densidade não é reportado, fez-se necessário o cálculo da mesma. Desta forma foram testadas diferentes densidades para as fases. Para o cálculo da densidade, cada espécie presente foi considerada como sendo um gás ideal, sendo calculada pela equação 47.

$$\rho = \frac{PM}{RT} \quad (47)$$

Assim foram testadas diferentes pressões de operação (normalmente entre 1,5-3 atm para riser industriais), uma vez que são conhecidas as massas molares de cada espécie, a temperatura (utilizada a temperatura de reação 793 K) e a constante dos gases. A pressão que gerou resultados mais próximos com os resultados reportados por Chang et al. (2012) foi 2,33 atm. Na Tabela 8 são mostrados os valores dessas propriedades.

Tabela 8 - Propriedades físicas das espécies reativas, do vapor d'água e do catalisador

Espécie	Massa Molar (kg/kmol)	Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )	Calor específico (J/kg.K)	Viscosidade (kg/m.s)	Condutividade térmica (W/m.K)
S <sub>S</sub>	420	14,52	2420	5*10 <sup>-5</sup>	0,0250
S <sub>A</sub>	420	14,52	2420	5*10 <sup>-5</sup>	0,0250
S <sub>R</sub>	420	14,52	2420	5*10 <sup>-5</sup>	0,0250
D <sub>I</sub>	200	8,6	2420	1,6*10 <sup>-5</sup>	0,0250
G <sub>S</sub>	100	4,2	2420	1,6*10 <sup>-5</sup>	0,0250
G <sub>O</sub>	100	4,2	2420	1,6*10 <sup>-5</sup>	0,0250
G <sub>A</sub>	100	4,2	2420	1,6*10 <sup>-5</sup>	0,0250
L <sub>P</sub>	50	1,76	2420	1,6*10 <sup>-5</sup>	0,0250
L <sub>O3</sub>	50	1,76	2420	1,6*10 <sup>-5</sup>	0,0250
L <sub>O4</sub>	50	1,76	2420	1,6*10 <sup>-5</sup>	0,0250
D <sub>R</sub>	50	0,8	2420	1,6*10 <sup>-5</sup>	0,0250
C <sub>K</sub>	400	1400	2420	1,6*10 <sup>-5</sup>	0,0250
<b>Catalisador</b>	-	1560	1090	1,72*10 <sup>-5</sup>	0,0454

<b>Vapor d'água</b>	18,02	0,6	2080,1	$1,22 \cdot 10^{-5}$	0,0250
---------------------	-------	-----	--------	----------------------	--------

Para melhor detalhamento das condições utilizadas, são sumarizadas na Tabela 9 as condições de contorno de cada entrada e as configurações da simulação. As configurações fluidodinâmicas utilizadas para implementação do modelo cinético foram baseadas nos trabalhos de Lopes (2012), Alvarez-Castro (2014) e Pelissari (2015). Na simulação, a fase gás é composta por todos os lumps do modelo cinético de Wu et al. (2008) e vapor d'água, este último tratado como *constrain*, enquanto a fase dispersa é considerada uma substância pura. Foram utilizados o modelo de arraste de EMMS-Yang e modelo de turbulência k-ε.

Tabela 9 - Condições de contorno e configurações da simulação.

<b>Entrada do catalisador e vapor</b>	
Condição de contorno	<i>Inlet</i> (velocidade prescrita, temperatura e fração volumétrica)
Velocidade	5 m/s
Temperatura do catalisador	868 K
Temperatura da mistura	773
Fração volumétrica do catalisador	
Fração volumétrica da mistura	
Fração mássica da mistura	
Vapor d'água	1
<b>Entrada carga</b>	
Condição de contorno	<i>Inlet</i> (velocidade prescrita, temperatura e fração volumétrica)
Velocidade	53,2 m/s
Temperatura da mistura	773
Fração volumétrica do catalisador	0
Fração volumétrica da mistura	1
Fração mássica da mistura	
Saturados	0,6605
Aromáticos	0,2525
Resina e alfatenos	0,087
<b>Saída</b>	
	<i>Opening</i> (permite refluxo, temperatura, fração volumétrica e mássica)
Parede	<i>Free slip</i> para fase sólida e <i>no-slip</i> para fase gás
Discretização da continuidade, momento e volume fraction	<i>Second-order High Resolution</i>
Esquema transiente	<i>Second-order</i>
Turbulência	<i>First-order</i>
Tempo de simulação	15 s
Passo de tempo	0,001 s
Número máximo de interações	5

Também foi implementada nesta etapa a transferência do coque para a fase sólida, sendo utilizadas as mesmas configurações, geometria e condições operacionais descritas anteriormente. Neste caso incorporou-se à simulação um termo fonte para transferência de massa entre as fases, sendo este termo igual ao somatório das taxas de reação de formação do coque. Na simulação a mistura gasosa é composta por vapor d'água e pelos lumps do modelo de Wu et al. (2008), com exceção do coque. Este passou a fazer parte da fase dispersa, que é considerada uma mistura de composição variável formada pelo catalisador e pelo coque, quando formado. A implementação da formação do coque na fase sólida tem como objetivo representar de forma mais detalhada os fenômenos que ocorrem no interior do riser e verificar se a transferência do coque tem efeitos sobre a simulação. Os resultados da simulação também foram comparados com os dados industriais reportados por Chang et al. (2012).

Assim, nesta etapa foram simulados dois casos: (i) Caso 1 - simulando a produção de coque na fase sólida e, (ii) Caso 2 – simulando a produção de coque na fase gasosa. Ambos usando o modelo de desativação do catalisador como função do tempo de residência.

### 5.3 Etapa 3: Implementação do modelo de desativação em função do teor de coque

Como visto na seção 3.3.2, Guinest e Ribeiro (2011) concluíram que modelos de desativação em função do tempo de residência conduzem a previsões imprecisas da atividade do catalisador ao longo da altura. Desta forma, na etapa 3, foi substituído o modelo de desativação em função do tempo por um modelo de desativação em função do teor de coque. Dentre os modelos existente na literatura, foi escolhido um modelo com função similar ao modelo de desativação em função do tempo. Assim a função do modelo é descrita pela equação 48.

$$\Phi(C) = e^{(-\alpha' C)} \quad (48)$$

Na qual o termo  $\alpha'$  é a constante de desativação e  $C$  é a porcentagem em massa de coque no catalisador. Além disso, foi adotada a metodologia utilizada por Bolkna-Kenny et al. (1994), os quais utilizam um termo,  $A_0$ , para ajustar a desativação inicial devido à mudança de modelo. Este termo foi utilizado em outros trabalhos (GAO ET AL., 1999, LAN ET AL., 2010, LI ET AL., 2013, IVANCHINA ET AL., 2017), os quais utilizam a desativação em

função da porcentagem de coque, com a premissa de que o catalisador oriundo do regenerador possui um percentual de coque residual. Além disso, nas simulações em que a desativação é em função do tempo, o catalisador tem sua atividade reduzida no trecho da entrada do catalisador até a zona de injeção da carga, o que não ocorre no modelo de desativação em função do teor de coque. Desta forma, este termo multiplica a equação 48.

Assim sendo, foram tomados dados de tempo e concentração de coque no catalisador da simulação do Caso 1 da seção 5.2, os quais foram utilizados nas equações de desativação em função do tempo (equação 42) e em função do teor de coque (equação 44). Assim, foi utilizado o software R Studio para minimizar o somatório ao quadrado da diferença das equações, como mostrado a seguir:

$$Min = \sum_1^n (e^{(-\alpha.t)} - A_0 \cdot e^{(-\alpha'.C)})^2 \quad (49)$$

Os valores obtidos para  $A_0$  e  $\alpha'$  são 0,9 and 0,853, respectivamente. Para validação do modelo foram utilizadas as configurações, geometria e condições operacionais da seção 5.2. Os resultados da simulação também foram comparados com os dados industriais reportados por Chang et al. (2012). Além disso, o modelo de desativação foi comparado a outros modelos encontrados na literatura, a fim de verificar se este está de acordo com a literatura.

Também foi avaliado nesta etapa se a transferência do coque tem influência sobre a performance do riser de FCC. Foram simulados dois casos: (i) Caso 3 - simulando a produção de coque na fase sólida e, (ii) Caso 4 – simulando a produção de coque na fase gasosa. Ambos usando o modelo de desativação do catalisador em função do teor de coque no catalisador.

#### **5.4 Etapa 4: Estudo da Influência do Modelo de Arraste Sobre a Cinética**

Na quarta etapa, verificou-se a influência dos modelos de arraste e de turbulência sobre o desempenho de um riser de FCC em escala industrial, a fim de verificar se existe a necessidade do uso de modelos de arraste mais complexos que acabam gerando instabilidades na simulação, ocasionando problemas na convergência e exigindo maior poder computacional. Tal estudo se baseia no fato de que, os modelos de arraste acabam modificando uma pequena parte do riser, onde normalmente não ocorre reação. Desta forma, o presente trabalho estudou se os modelos de arraste têm influência sobre a cinética do riser de FCC.

Após o estudo do modelo de arraste (Etapa 1) e implementação do modelo cinético com a transferência do coque (Etapas 2 e 3), foram selecionados dois modelos de arraste para o estudo do riser industrial: o modelo de Gidaspow, o qual já vem implementado no solver e apresenta fácil convergência, e o modelo EMMS-Yang, sendo este o que apresentou melhores resultados na Etapa 1. Na simulação envolvendo o modelo de Gidaspow, foi utilizado o modelo de turbulência k- $\epsilon$ . Já nas simulações envolvendo o modelo EMMS-Yang foram utilizados os modelos de turbulência k- $\epsilon$  e k- $\omega$ . Utilizou-se uma geometria de riser baseada em um estudo anterior (Pelissari, 2015), cuja ilustração é mostrada na Figura 19. Este design foi escolhido, pois se assemelha ao riser utilizado na indústria, o qual possui três entradas independentes, uma para o vapor, uma para o catalisador e uma para a carga. Além disso, este design apresenta regiões de difícil representação, e.g. entrada do catalisador, a qual apresenta elevada concentração de sólidos e mudança de direção (LOPES, 2012, FLOREZ, 2014). Foi utilizada uma malha com aproximadamente 1,3 milhões de elementos nesta etapa, sendo a mesma apresentada na Figura 20. Nesta etapa utilizou-se a Carga A e as condições C4 e C13 descritas nas Tabela 12 e Tabela 11, respectivamente, apresentadas na seção 5.5.

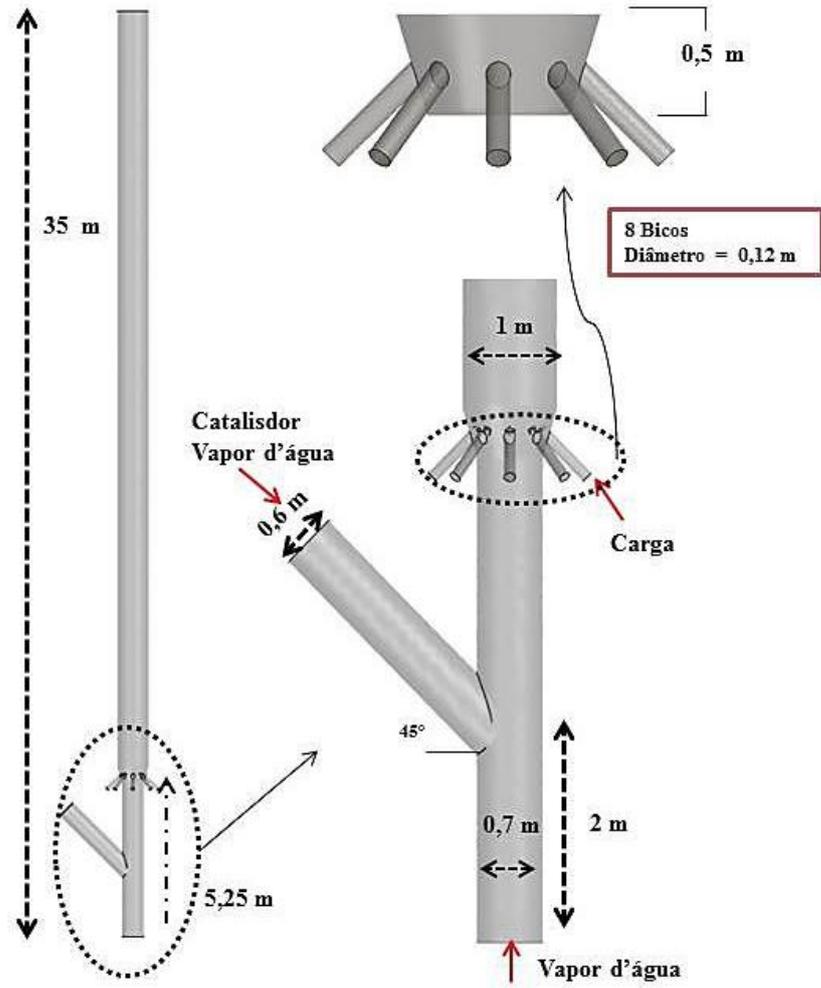


Figura 19 - Geometria e dimensões do riser para análise dos modelos de arraste e turbulência.

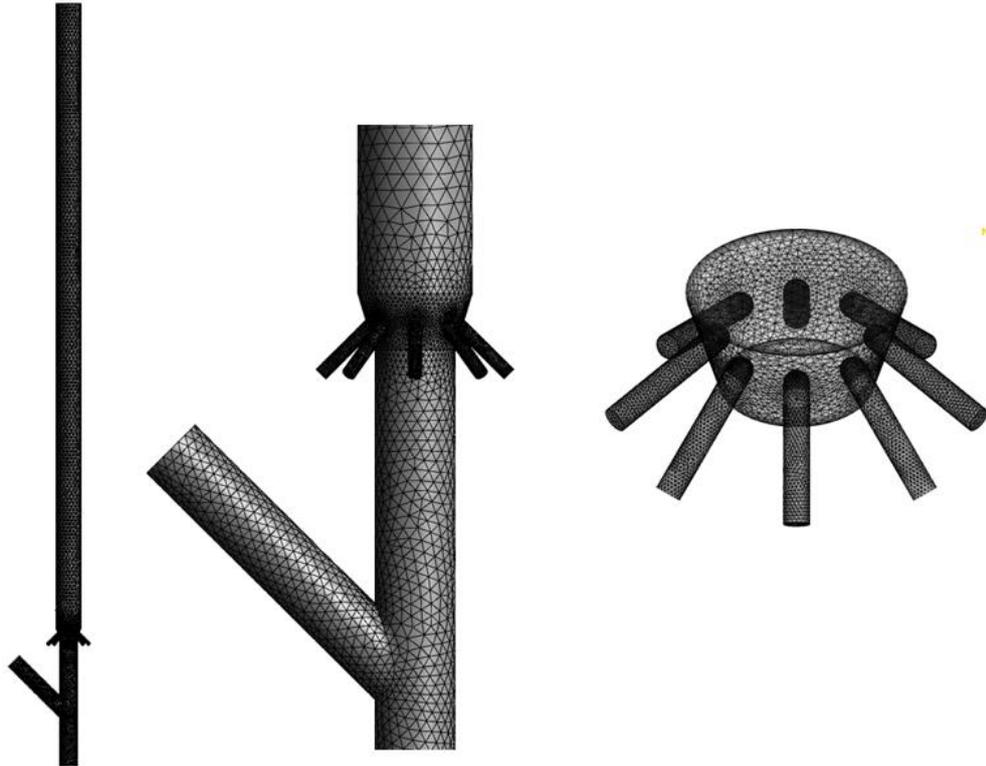


Figura 20 - Malha utilizada na Etapa 4 do estudo.

## 5.5 Etapa 5: Estudo Estatístico da Influência das Condições Operacionais e composição da carga

O planejamento de experimentos é uma ferramenta utilizada para definir a menor quantidade de experimentos necessários para se avaliar um determinado número de parâmetros, cujo objetivo é analisar estatisticamente a influência desses parâmetros sobre uma determinada função resposta. Foi aplicado nesta etapa um planejamento de experimento para análise das variáveis operacionais e composição da carga sobre o rendimento da gasolina, diesel e carga não convertida. Para otimizar as variáveis de processo e mistura simultaneamente foi adotado o planejamento “Split-plot”, no qual as variáveis de processo ou de mistura são tratadas em blocos. Por exemplo, as variáveis de processo podem ser tratadas em blocos para cada combinação de variáveis de mistura. Nas seções seguintes são detalhados os planejamentos utilizados no presente estudo.

### 5.5.1 Planejamento para variáveis de processo

Diversos tipos de planejamento podem ser encontrados na literatura. Nesse sentido, para o estudo das variáveis de processo, o planejamento de Box-behnken foi utilizado, o qual possui combinações de tratamento nos pontos médios do limite do espaço experimental

(SOCCOL, 2016). Na Figura 21 é apresentado um exemplo de planejamento de Box-Behnken com três fatores. Esse planejamento permite estimar os coeficientes de primeira e segunda ordem. O número de experimento (N) requeridos neste método é dado pela equação 50:

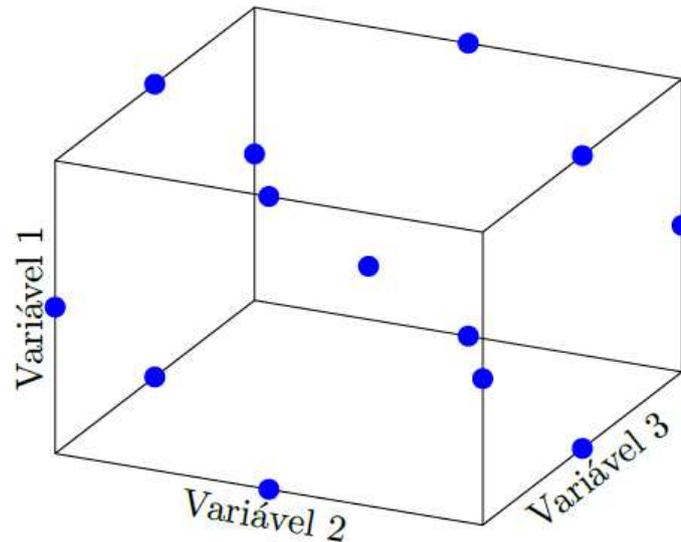


Figura 21 - Planejamento de Box-Behnken para três variáveis. Fonte soccol (2016).

$$N = 2k(k - 1) + C_0 \quad (50)$$

No qual  $k$  é o número de fatores e  $C_0$  é o número de pontos centrais.

Para aplicação deste método diferentes ferramentas computacionais podem ser utilizadas. No presente trabalho foi utilizado o software STATISTICA,. Através do planejamento e da análise estatística é possível encontrar qual variável tem maior influência sobre a função resposta e se a variação em conjunto das variáveis é importante. Além disso, é possível gerar uma equação polinomial de segunda ordem que leva em conta os efeitos de cada variável de forma individual e as interações entre duas variáveis, definida da seguinte forma:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (51)$$

Onde  $Y$  é a variável resposta,  $\beta$  são constantes geradas pelo software e  $X$  são as variáveis do processo. Por meio da equação 51 é possível encontrar a condição ótima dentro dos valores limites utilizados no planejamento de experimentos.

No estudo em questão, as variáveis estudadas foram a temperatura de entrada do catalisador, relação catalisador/gasóleo (RCO) e porcentagem de vapor (% de vapor) em relação ao gasóleo. Os valores dos limites superior e inferior dos fatores estudados, os quais são mostrados na Tabela 10, foram retirados de referências encontradas na literatura. A partir destes valores, a matriz de planejamento gerada pelo Statistica é mostrada na Tabela 11.

Tabela 10 - Variáveis de processo e seus respectivos níveis.

Variáveis de processo	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura do catalisador (K)	890.15	1001.65	1113.15
Relação catalisador/óleo ( $g_{\text{catalisador}}/g_{\text{carga}}$ )	6	8.5	11
% de vapor	5	6.5	8

Tabela 11 - Casos para estudo da influência das variáveis de processo.

Casos	Temperatura (K)	RCO ( $g_{\text{catalisador}}/g_{\text{carga}}$ )	% de vapor
C1	1001.65	8.5	6.5
C2	890.15	11	6.5
C3	1001.65	6	5
C4	1001.65	11	8
C5	1001.65	6	8
C6	890.15	8.5	5
C7	890.15	8.5	8
C8	1113.15	8.5	8
C9	1113.15	11	6.5
C10	1113.15	8.5	5
C11	1113.15	6	6.5
C12	890.15	6	6.5
C13	1001.65	11	5

### 5.5.2 Planejamento para mistura

O planejamento de mistura é caracterizado pelas condições  $x_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, q$ , onde  $x_i$  representa as proporções dos  $q$  componentes da mistura, e que a soma das proporções dos componentes sempre seja igual a 1, desta forma:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (52)$$

Por essa última restrição nota-se que uma mudança em qualquer valor de  $x_i$  provoca mudanças no valor dos demais componentes. Além disso, pode haver a necessidade de restringir a proporção de um ou mais componentes da mistura, por motivos práticos, podendo ser restrições superiores, inferiores ou a combinação das duas. No presente estudo a carga é composta por saturados ( $x_1$ ), aromáticos ( $x_2$ ) e resinas e asfaltenos ( $x_3$ ). Foram encontradas diferentes composições na literatura para a carga do gasóleo, assim as restrições na composição dos três componentes são as seguintes:

$$0,413 \leq x_1 \leq 0,8176 \quad 0,1154 \leq x_2 \leq 0,52 \quad 0,067 \leq x_3 \leq 0,226$$

Desta forma, foi utilizado o software STATISTICA para gerar o planejamento de mistura. Foram geradas 5 formulações para composição da carga, as quais são mostradas na Tabela 12.

Tabela 12 - Composição da carga para o planejamento de mistura.

Composição	Saturado	Aromaticos	resinas e asfalteno
A	0,413	0,52	0,067
B	0,8176	0,1154	0,067
C	0,6586	0,1154	0,226
D	0,5755	0,2779	0,1466
E	0,413	0,361	0,226

Os modelos recomendados para representar a dependência da variável resposta em relação à composição da carga em planejamento de mistura são os polinômios canônicos de Scheffé. Um modelo cúbico especial é utilizado para representar a relação entre a resposta e a composição da carga, a qual é descrita na equação 53.

$$Y = \sum_{i=1}^q \beta_i X_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i<j<k}^q \beta_{ijk} X_i X_j X_k \quad (53)$$

### 5.5.3 Planejamento “split-plot”

O planejamento split-plot foi feito combinando o planejamento de Box-Behnken com o planejamento de mistura. Assim, para cada mistura foi realizado o planejamento de variáveis de processo, sendo realizadas  $13 \times 5 = 65$  simulações, não considerando repetições no ponto central.

O modelo gerado para representar a dependência da variável resposta em relação às variáveis de processo e composição da carga simultaneamente foi obtido através da multiplicação da equação 51 pela equação 53.

#### 5.5.4 Otimização da Condição operacional.

Nesta etapa utilizou-se a Programação Não Linear no software Excel do pacote Office para determinar as condições operacionais ótimas para cada um dos produtos estudados (gasolina, diesel e carga não convertida). Segundo Shah e Reed (2011) o presente problema pode ser descrito como uma Otimização Multiobjetivo (OM), uma vez que existem múltiplos objetivos conflitantes entre si, os quais visam melhorar seu desempenho em detrimento do desempenho dos demais objetivos. Assim, utilizou-se a abordagem Programação por Compromisso (Compromise Programming – CP) para encontrar uma solução que satisfaça simultaneamente as variáveis dependentes estudadas.

A formulação de um problema utilizando a CP pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\text{Min} = \left\{ \sum_{i=1}^n \alpha_i [Z_i^* - Z_i(x)]^s \right\}^{\frac{1}{s}} \quad (54)$$

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1 \quad (55)$$

Na equação 54,  $Z_i^*$  é o valor alvo a ser atingido pela função objetiva ( $Z_i(x)$ ). No presente trabalho os valores de  $Z_i^*$  são os valores ótimos encontrados para cada um dos produtos individuais, no caso da gasolina e diesel são os valores de máximo rendimento e no caso da carga não convertida o valor de mínimo. O termo  $s$  indica a importância do desvio da função objetiva em relação ao seu valor ideal ( $Z_i^*$ ), sendo adotado valor igual a 2 para esse termo. Já o termo  $\alpha_i$  são os pesos positivos atribuídos a cada função objetiva. No presente trabalho atribuiu-se pesos iguais para todos os produtos.

## 6. RESULTADOS

### 6.1 Estudo Fluidodinâmico

Para o estudo dos modelos de arraste e turbulência, os resultados foram comparados com os dados experimentais de Parssinen e Zhu (2001), os quais reportam dados de fração volumétrica e velocidade do sólido ao longo do raio em diferentes alturas. Foram escolhidas quatro diferentes alturas para comparação, indo de uma região densa (fundo) até uma região diluída (topo). Devido à quantidade de dados, os resultados foram divididos em quatro imagens. As Figura 22, Figura 23, Figura 24 e Figura 25 mostram o perfil radial da fração volumétrica e velocidades dos sólidos nas alturas de 1,53 m, 3,96 m, 6,34 m e 8,74 m.

#### 6.1.1 Fração Volumétrica dos sólidos

A Figura 22 apresenta a fração volumétrica da fase sólida na região densa do riser (fundo). Na altura de 1,53 m o modelo de Gidaspow conseguiu predizer de forma satisfatória a região central do riser ( $r/R \leq 0,6$ ), enquanto ambos modelos EMMS superestimaram a quantidade de sólidos nessa altura. Na região mais próxima à parede, o modelo EMMS-Yang foi o modelo que conseguiu capturar a maior quantidade de sólidos, enquanto os outros dois modelos apresentaram valores próximos. Contudo, nenhum dos modelos apresentou perfil de sólidos de acordo com os dados experimentais para um  $r/R$  maior do que 0,6. Além disso, nesta região os modelos de turbulência não tiveram fortes efeitos sobre o perfil de fração de sólidos, com efeitos mais pronunciados na região central.

Na altura de 3,96 m tem-se uma diminuição na fração de sólidos e conseqüentemente os modelos conseguem predizer melhor o perfil de sólidos. Os modelos de arraste EMMS reproduziram melhor o perfil de sólidos tanto na região central quanto próximo a parede, com destaque para o modelo EMMS-Yang. O modelo EMMS-Shah apresentou um comportamento intermediário entre o modelo de Gidaspow e o modelo EMMS-Yang. Ele descreve melhor a região central do que o modelo de Gidaspow, contudo sem capturar a mesma quantidade de sólidos próximo a parede que o modelo EMMS-Yang. Os efeitos dos modelos de turbulência foram mais significativos nesta altura e demonstraram dependência do modelo de arraste aplicado. A fração de sólido próximo à parede foi mais afetada pelo modelo de turbulência, principalmente para o modelo EMMS-Yang. Para os modelos de arraste EMMS, os modelos de turbulência  $k-\varepsilon$  and  $k-\omega$  foram os mais eficientes para predizer o perfil radial da fração volumétrica de sólidos, principalmente próximo à parede. Enquanto para o modelo de

Gidaspow, o modelo de turbulência SSG foi o melhor. Entretanto, semelhante ao observado a 1,53 m, os resultados obtidos pelos modelos de arraste, independentemente do modelo de turbulência utilizado, não estão de acordo com os dados experimentais, principalmente próximo à parede.

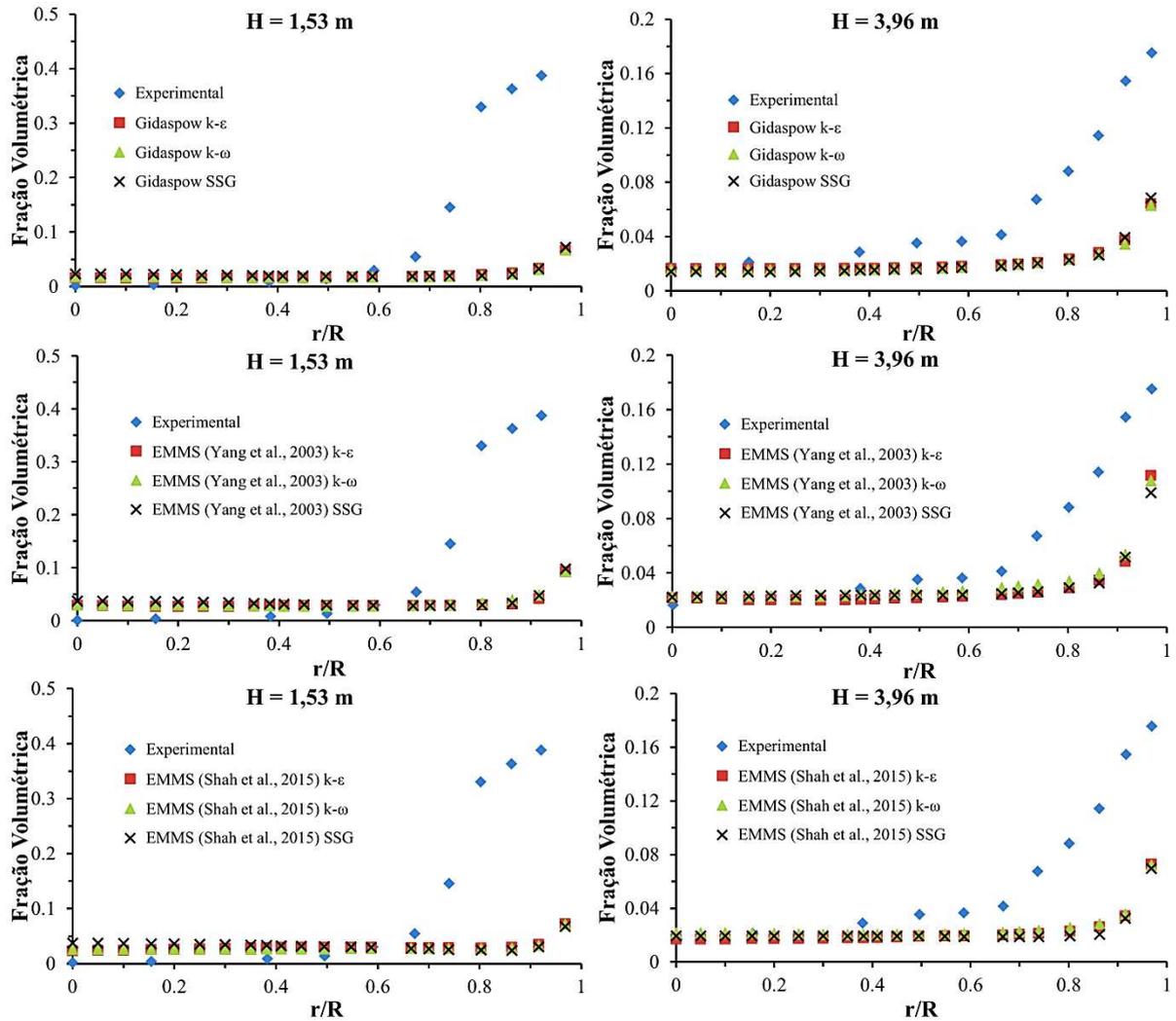


Figura 22 - Comparação do perfil de fração de sólidos com os dados experimentais de Parssinen e Zhu (2001).

A Figura 23 mostra a fração de sólidos na região superior do riser (região diluída). Ao longo da altura do riser, conforme o fluxo torna-se mais diluído, observa-se que a diferença entre os valores experimentais e os valores simulados diminui. Além disso, nota-se que o modelo EMMS-Yang mostrou boa concordância com os dados experimentais nesta região. Os efeitos da turbulência foram mais significativos nesta região, principalmente próximos à parede, sendo mais pronunciados para os modelos de arraste EMMS.

Na altura de 6,34 m, todos os modelos de arraste superestimaram a fração de sólido na

região central, especialmente o modelo EMMS-Yang. Por outro lado, perto da parede, este modelo foi o que forneceu valores mais próximos aos reportados experimentalmente. Novamente, o modelo EMMS-Shah apresentou um comportamento intermediário entre o modelo de Gidaspow e o modelo EMMS-Yang. Nesse caso, o perfil de sólido obtido foi similar ao de Gidaspow na região central e, próximo à parede, apresentou fração de sólidos maior que a do modelo de Gidaspow e menor que a do modelo EMMS-Yang. Nesta altura, o modelo de turbulência SSG mostrou-se mais efetivo para o modelo de Gidaspow, capturando uma maior quantidade de sólidos próximo à parede. Da mesma forma, o modelo de turbulência  $k-\varepsilon$  foi o mais efetivo para ambos modelos EMMS.

Na Figura 23, a 8,74 m, observa-se novamente que o modelo EMMS-Yang predizeu melhor a quantidade de sólidos perto da parede, enquanto os modelos de Gidaspow e EMMS-Shah subestimaram esse parâmetro. Porém, os modelos de Gidaspow e EMMS-Shah representaram melhor o centro do leito, com destaque para o modelo EMMS-Shah. Como discutido anteriormente, o modelo EMMS-Shah apresentou um comportamento intermediário entre os outros dois modelos testados. Nesta altura o modelo de turbulência SSG foi mais eficiente para o modelo de Gidaspow, enquanto o modelo de turbulência  $k-\varepsilon$  foi o que gerou os valores mais próximos dos dados experimentais para o modelo EMMS-Yang. Para o modelo EMMS-Shah, o modelo de turbulência SSG apresentou valores mais próximos aos experimentais até um  $r/R$  igual a 0,9. No ponto mais próximo à parede este modelo se distancia do valor experimental, sendo o modelo  $k-\varepsilon$  o que mais se aproxima desse valor.

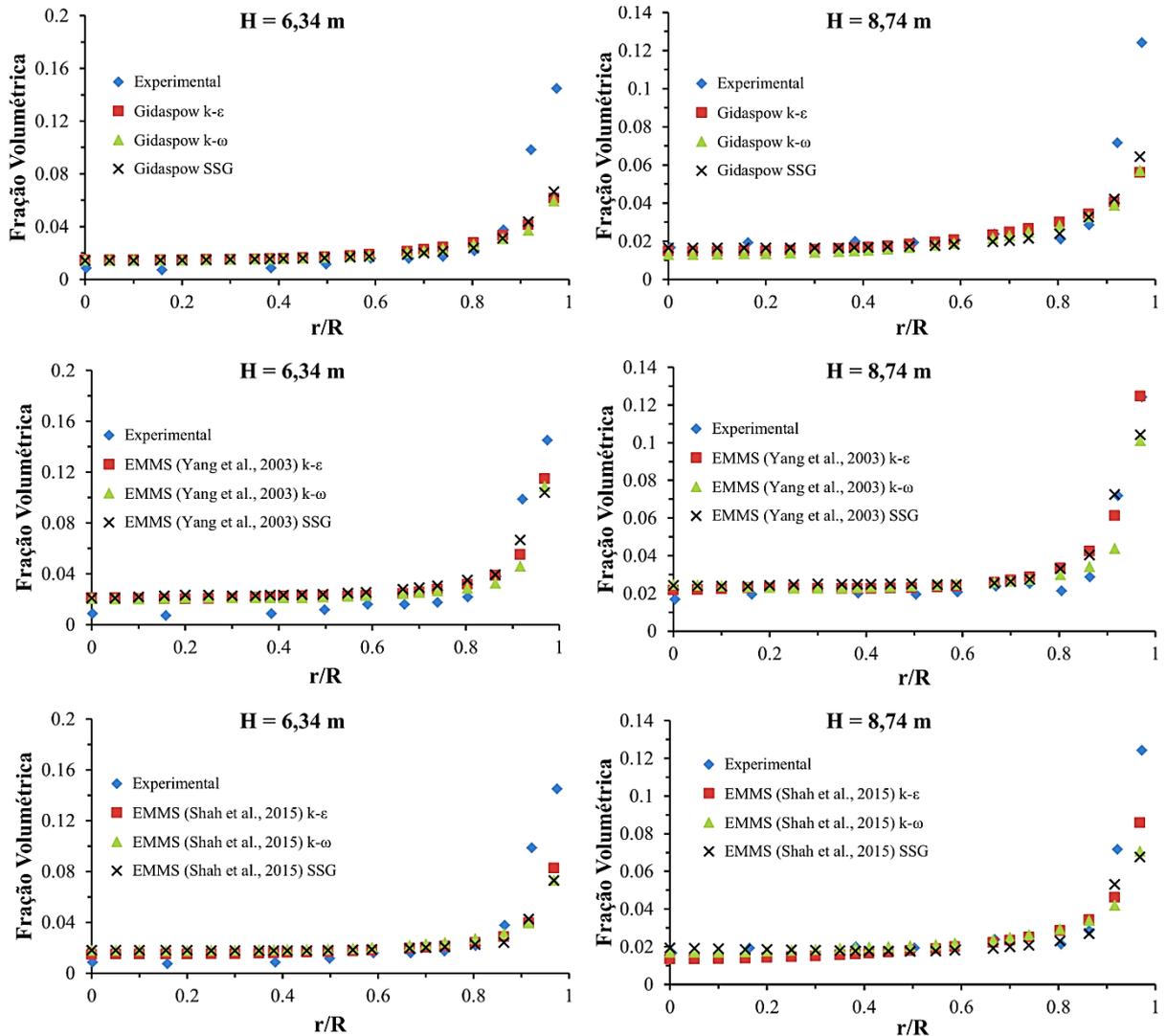


Figura 23 - Comparação do perfil de fração de sólidos com os dados Parssinen e Zhu (2001).

Para melhor interpretação dos resultados são apresentados na Tabela 13 os valores do desvio padrão residual (the residual standard deviation, RSD), na região de fundo, topo e a média aritmética de cada arranjo. Observa-se que, independente do modelo de turbulência, modelo EMMS-Yang obteve os menores valores de RSD tanto no fundo quanto no topo do leito, enquanto o oposto foi observado para o modelo de Gidaspow. Como visto anteriormente, o modelo EMMS-Shah apresentou valores intermediários de RSD.

Em relação ao modelo EMMS-Yang, no fundo do leito, este apresentou o menor valor de RSD quando utilizado o modelo de turbulência  $k-\omega$ , enquanto os demais modelos de turbulência, valores iguais de RSD foram obtidos. Na região de topo, utilizando os modelos  $k-\epsilon$  e  $k-\omega$ , foram obtidos os menores e maiores desvios, respectivamente. Em geral, o arranjo EMMS-Yang- $k-\epsilon$  apresentou as menores diferenças entre os valores numéricos e os

dados experimentais para a fração volumétrica da fase sólida. Para o modelo de Gidaspow, tanto no fundo quanto no topo, o modelo de turbulência SSG apresentou os menores valores de RSD, similar ao observado por Florez (2014). O modelo EMMS-Shah apresentou o maior valor de RSD no fundo do leito quando o modelo de turbulência SSG foi utilizado, enquanto os modelos  $k-\epsilon$  e  $k-\omega$  apresentaram valores iguais de RSD. Na região de topo e em geral, o modelo EMMS-Shah apresentou análise semelhante ao modelo EMMS-Yang. Também observou-se que o modelo de arraste tem maior influência na fração volumétrica do sólido que o modelo de turbulência e que a influência do modelo de turbulência depende do modelo de arraste utilizado.

Tabela 13 - Valores de RSD para fração volumétrica de sólidos.

Região	RSD								
	Gidaspow			EMMS-Yang			EMMS-Shah		
	$k-\epsilon$	$k-\omega$	SSG	$k-\epsilon$	$k-\omega$	SSG	$k-\epsilon$	$k-\omega$	SSG
Fundo	0,249	0,251	0,240	0,225	0,219	0,225	0,237	0,237	0,242
Topo	0,054	0,055	0,050	0,025	0,033	0,028	0,041	0,048	0,047
Média	0,152	0,153	0,145	0,125	0,126	0,126	0,139	0,142	0,144

### 6.1.2 Perfil de velocidade do sólido

Na Figura 24 são mostrados os perfis radiais de velocidade da fase sólida na região inferior do leito (região densa). Nesta região, nenhuma das combinações testadas de modelo de arraste e modelo de turbulência foi capaz de reproduzir o perfil de velocidade encontrado experimentalmente. Assim, nota-se que mesmo modelos de arraste heterogêneos apresentam deficiência em representar a região mais densa. O perfil obtido utilizando o modelo de Gidaspow é semelhante ao reportado por outros autores (Armellini, 2015 e Florez, 2014). Os modelos de turbulência desempenharam um papel mais significativo no perfil de velocidade da fase sólida do que no perfil de fração volumétrica, com efeitos mais pronunciados até um  $r/R$  igual a 0,6.

Na altura de 1,53 m, para todos os modelos de arraste, o modelo SSG foi o modelo de turbulência que obteve um perfil de velocidade mais distante do perfil experimental. Este modelo falha em descrever o escoamento nesta região, exibindo um aumento de velocidade em direção à parede, sendo o oposto observado experimentalmente. Em contrapartida, o modelo de turbulência  $k-\epsilon$  apresentou as menores diferenças entre os valores preditos e os experimentais. O modelo  $k-\omega$  gerou resultados similares ao modelo  $k-\epsilon$ , exceto quando

combinado com o modelo de arraste de Gidaspow. Assim, analisando-se os resultados para o modelo  $k-\varepsilon$ , observa-se que os modelos de Gidaspow e EMMS-Shah, nesta ordem, representaram melhor o perfil de velocidade do sólido na região central. Como visto anteriormente, o modelo EMMS-Yang captura uma maior quantidade de sólido que os outros modelos, e conseqüentemente subestima a velocidade na região central. Ao mesmo tempo, ele prediz melhor a queda de velocidade próximo a parede do que os outros modelos.

Na altura de 3,96 m, para o modelo de Gidaspow, os três modelos de turbulência apresentaram um perfil radial similar de velocidade dos sólidos. Por outro lado, para ambos modelos EMMS, os modelos de turbulência desempenharam um papel importante na descrição do perfil de velocidade. De modo geral, para todos os modelos de arraste, o modelo  $k-\varepsilon$  apresentou resultados mais próximos aos dados experimentais. Assim, baseando-se nos resultados do modelo de turbulência  $k-\varepsilon$ , nenhum dos modelos de arraste foi capaz de reproduzir o perfil radial de velocidade. Todos eles subestimaram a velocidade na região central e não foram capazes de prever a acentuada queda de velocidade próximo à parede. O modelo de Gidaspow foi o modelo que forneceu as maiores velocidades na região central, enquanto o modelo EMMS-Yang obteve a maior queda de velocidade em relação à parede. Novamente, o modelo de EMMS-Shah apresentou um perfil intermediário aos demais modelos, com um perfil de velocidade semelhante ao EMMS-Yang no centro e semelhante ao de Gidaspow próximo à parede.

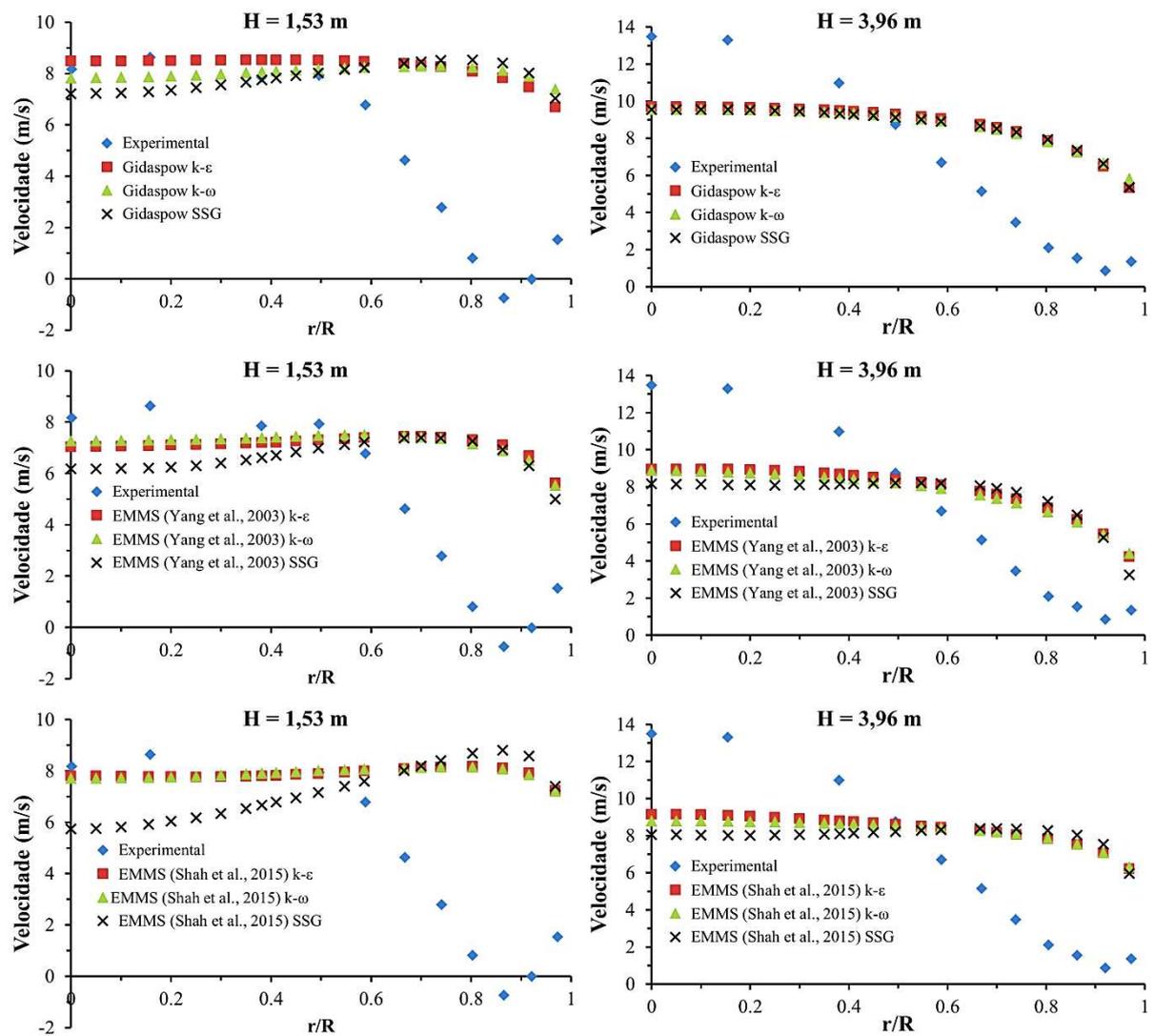


Figura 24 - Comparação do perfil de velocidade do sólidos com os dados Parssinen e Zhu (2001).

Na Figura 25 são apresentados os perfis de velocidade da fase sólida no topo (região diluída). Como os perfis de velocidade e fração volumétrica estão interligados, nota-se que conforme o regime torna-se diluído, os valores de velocidade preditos pelos modelos de arraste aproximam-se dos valores reais. Os modelos de turbulência apresentaram efeitos significativos ao longo de todo o raio do leito, principalmente para o modelo EMMS-Shah.

Na altura de 6,34 m, para todos os modelos de arraste, o modelo de turbulência  $k-\epsilon$  foi o que gerou resultados mais próximos dos valores experimentais na região central, enquanto o modelo SSG representou melhor a queda de velocidade em direção à parede. Os arranjos Gidaspow- $k-\epsilon$  e EMMS-Yang- $k-\epsilon$  foram os que se aproximaram mais do perfil de velocidade experimental na região central, enquanto o arranjo EMMS-Yang-SSG se destacou na predição do perfil de velocidade próximo à parede. O modelo EMMS-Shah, independente do modelo

de turbulência utilizado, apresentou resultados inferiores aos demais modelos de arraste, ao longo de todo o raio.

Na altura de 8,74 m, os arranjos EMMS-Shah-k- $\epsilon$ , Gidaspow-SSG e EMMS-Yang-k- $\omega$ , nesta ordem, mostraram uma razoável concordância com os dados experimentais. Nesta altura, os arranjos EMMS-Shah-SSG e EMMS-Shah k- $\omega$  obtiveram os piores resultados.

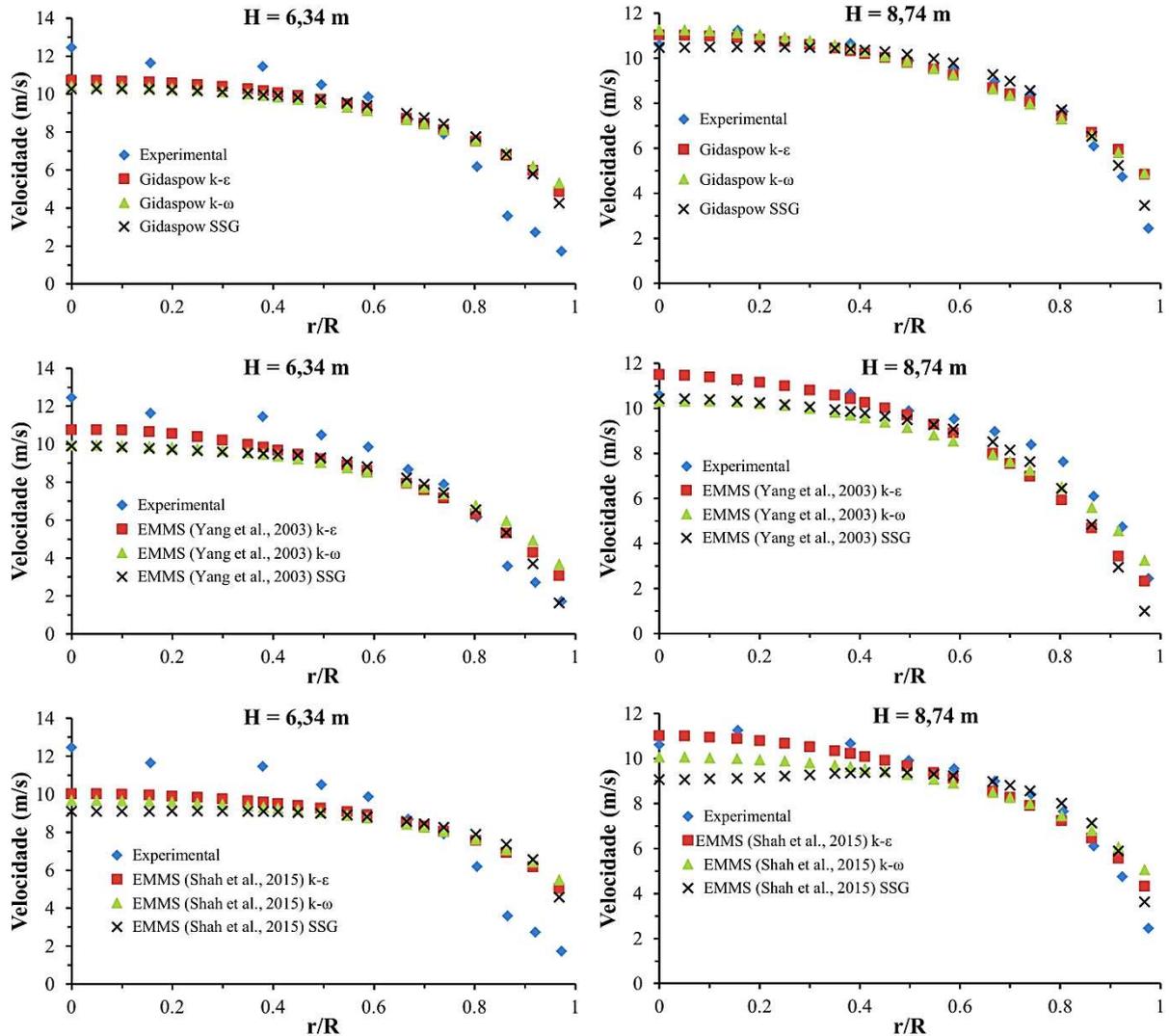


Figura 25 - Comparação do perfil de velocidade do sólidos com os dados Parssinen e Zhu (2001).

Na Tabela 14 são apresentados os valores de RSD da velocidade do sólido na região de fundo, topo e a média aritmética de cada arranjo. Observou-se que, independente do modelo de turbulência, o modelo EMMS-Yang obteve os menores valores de RSD tanto no fundo quanto no topo do leito, enquanto o oposto foi observado para o modelo EMMS-Shah.

No fundo do riser, os modelos EMMS-Yang e EMMS-Shah apresentaram o menor

valor de RSD quando utilizado o modelo de turbulência  $k-\omega$  e  $k-\varepsilon$ , respectivamente, enquanto ambos apresentaram os maiores valores quando utilizado o modelo SSG. Já na região de topo, ambos modelos apresentaram menor RSD quando utilizado o modelo de turbulência  $k-\varepsilon$ . De modo geral, os modelos EMMS apresentaram a menor diferença entre os valores numéricos e os dados experimentais para a velocidade da fase sólida quando utilizado o modelo de turbulência  $k-\varepsilon$ . Para o modelo de Gidaspow, o modelo  $k-\varepsilon$  representou melhor o fundo, à medida que o modelo SSG representou melhor o topo. Observa-se que, diferente do observado para a fração de sólidos, tanto o modelo de arraste quanto o modelo de turbulência desempenham papel importante na predição do perfil de velocidade.

No fundo do riser, os modelos EMMS-Yang e EMMS-Shah apresentaram os menores valores de RSD quando os modelos de turbulência  $k-\omega$  e  $k-\varepsilon$ , respectivamente, foram utilizados, enquanto ambos mostraram os maiores valores quando usado o modelo SSG. Na região de topo, ambos os modelos apresentaram menor RSD quando o modelo  $k-\varepsilon$  foi usado. Em geral, os modelos EMMS mostraram a menor diferença entre os valores numéricos e os dados experimentais para a velocidade da fase sólida quando o modelo de turbulência  $k-\varepsilon$  foi utilizado. Para o modelo de Giaspow, o modelo  $k-\varepsilon$  representou o fundo do leito melhor, à medida que o modelo SSG representou melhor o topo. Observa-se que, diferente do observado para fração de sólidos, tanto o modelo de arraste quanto o modelo de turbulência desempenham um papel importante na predição do perfil de velocidade.

Tabela 14 - Valores de RSD para velocidade do sólidos.

Região	RSD								
	Gidaspow			EMMS-Yang			EMMS-Shah		
	$k-\varepsilon$	$k-\omega$	SSG	$k-\varepsilon$	$k-\omega$	SSG	$k-\varepsilon$	$k-\omega$	SSG
Fundo	8,945	9,200	9,297	7,868	7,729	8,084	9,288	9,353	10,152
Topo	2,748	2,948	2,345	2,274	2,573	2,375	2,853	3,468	3,544
Média	5,846	6,074	5,821	5,071	5,151	5,229	6,071	6,411	6,848

## 6.2 Validação do modelo cinético e da formação do coque no catalisador

Nesta etapa, a implementação da formação do coque no catalisador e do modelo cinético foram analisados em um riser industrial reportado por Chang et al. (2012). Assim, as simulações compreenderam dois casos, i.e. simulando a produção de coque na fase sólida e simulando na fase gasosa, usando o modelo de desativação do catalisador como função do tempo de residência (casos 1 e 2, respectivamente). As simulações foram validadas levando-

se em consideração tanto os aspectos fluidodinâmicos quanto os químicos, comparando-as com dados experimentais. Apesar dos modelos fluidodinâmicos terem sido validados na etapa anterior em um riser sem reação, é interessante verificar se a interação do mesmo com a modelagem cinética está condizente com os fenômenos que ocorrem no interior do riser de FCC. Dados de rendimento, temperatura e velocidade na saída de risers industriais são encontrados facilmente na literatura, contudo não são encontrados dados experimentais sobre a fluidodinâmica desses equipamentos. Assim, utilizou-se o mesmo procedimento utilizado por Lopes (2012), Barbosa (2012) e Alvarez-Castro (2014), os quais observaram se os perfis estão condizentes com a física do problema.

Foram analisados os perfis de fração de sólido, velocidade, temperatura e rendimentos dos produtos ao longo da altura do riser para os casos em questão. Como os perfis foram semelhantes para os dois casos, são apresentados apenas os resultados referentes ao caso 1.

A Figura 26 apresenta o perfil de fração volumétrica do catalisador em plano axial e em planos transversais. Pode-se observar que na zona de injeção (1,45 e 2,5 m), parte do catalisador é direcionada para o centro do riser, devido à injeção da carga a alta velocidade, enquanto a outra parte tende a acumular-se perto da parede. Observa-se que ao longo da altura do riser, a representação volumétrica do catalisador tende a diminuir e homogeneizar devido ao craqueamento da carga em produtos de baixo peso molecular, que conseqüentemente causa aceleração e expansão volumétrica da fase gasosa.

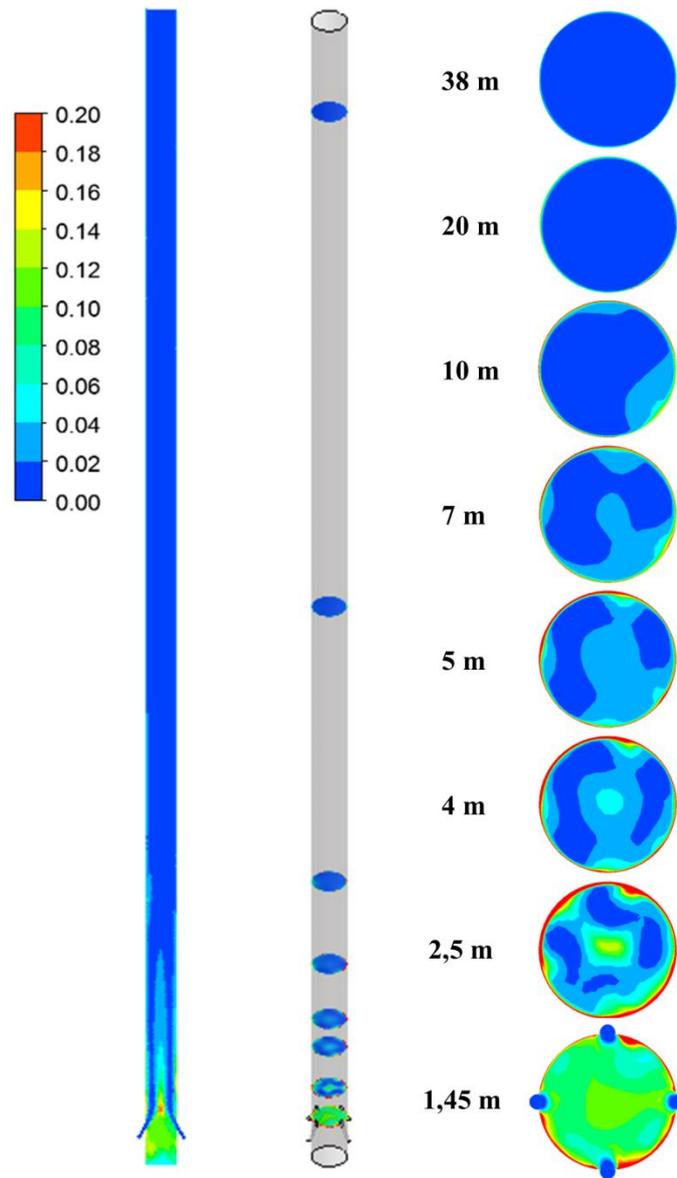


Figura 26 - Perfil de contornos da fração volumétrica do catalisador em plano axial e planos transversais em diferentes alturas.

O perfil e os vetores de velocidade da fase gasosa em plano axial são mostrados na Figura 27. A zona de injeção é uma das regiões mais difíceis de descrever, uma vez que apresenta elevados gradientes de velocidade e concentração. Nesta região, a carga é injetada a alta velocidade em direção ao centro do riser. Ao entrar no riser, o gásóleo colide com o catalisador vindo da região inferior do riser, e este é direcionado para o centro, formando um caminho preferencial para a passagem da carga. Pode-se observar nesta região, Figura 27a), uma baixa velocidade tanto no centro quanto perto da parede, onde existe alta concentração de sólidos, enquanto velocidades maiores são observadas na área entre essas duas regiões devido à injeção rápida de carga. O mesmo comportamento é reportado por outros autores (CHANG ET AL., 2012, ALVAREZ-CASTRO, 2014).

Observa-se uma rápida redução na velocidade da fase gasosa logo após sua injeção devido à expansão do espaço de escoamento e à transferência de momento entre a fase gás e a fase sólida. Ao longo da altura do riser, o óleo pesado é quebrado em frações leves do petróleo, causando uma expansão volumétrica da fase gasosa e conseqüentemente um aumento na sua velocidade, Figura 27. Acima da zona de injeção, a fase gasosa concentra-se na região central enquanto o catalisador concentra-se perto da parede, resultando em uma velocidade elevada no centro, como mostrado nas Figura 27 b) e c).

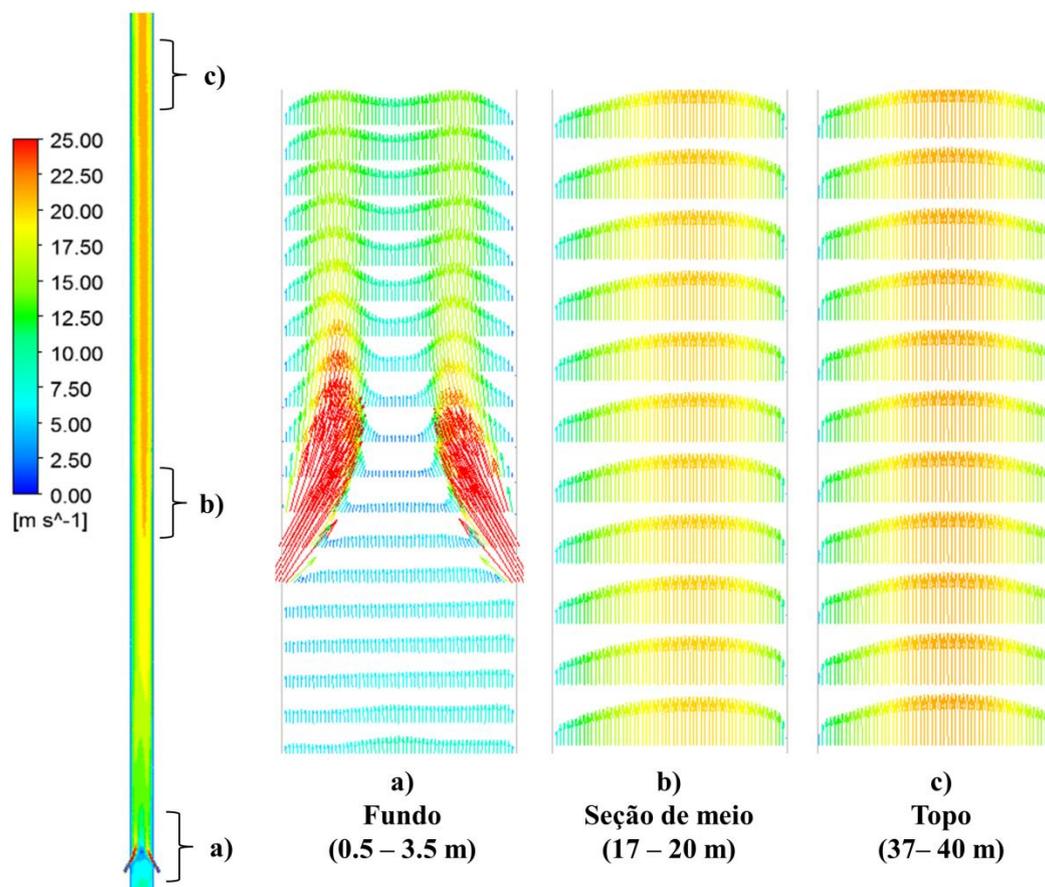


Figura 27 - Perfil de velocidade ao longo da altura e vetores de velocidade em diferentes alturas.

O perfil de temperatura da fase gasosa é mostrado na Figura 28. O fenômeno de transferência de calor e as taxas de reação estão intimamente ligados à distribuição do catalisador, e como discutido anteriormente, a distribuição radial e axial de velocidade e fração do catalisador não são uniformes, principalmente na zona de injeção. Assim, observa-se que o perfil de temperatura é similar ao de fração volumétrica do catalisador mostrado na Figura 26, no qual se observam temperaturas mais elevadas no centro e perto da parede, onde existe maiores concentrações de catalisador. Nota-se também que a taxa de transferência de

calor do catalisador para a carga é elevada. Ao longo da altura do riser, observa-se que a temperatura diminui devido às reações catalíticas de caráter endotérmicas.

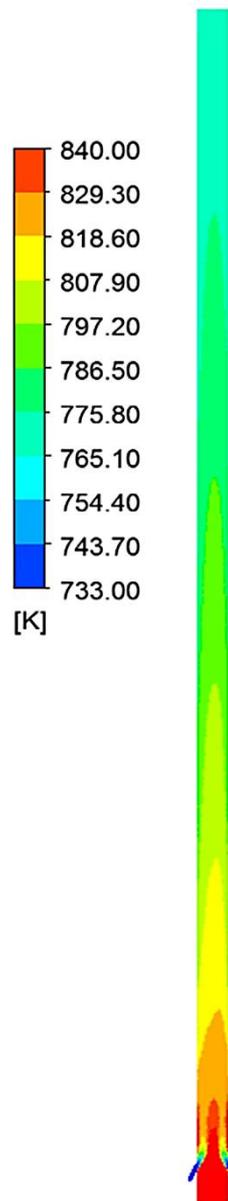


Figura 28 - Perfil de contorno da temperatura da fase gasosa.

A Figura 29 mostra as curvas de conversão da carga e de rendimento de diferentes produtos ao longo da altura do riser, sendo os valores obtidos como uma média ponderada do rendimento dos produtos em planos transversais, em diferentes alturas. A carga reage rapidamente no primeiro terço do riser, devido à alta temperatura, concentração dos reagentes e concentração de catalisador. A produção de diesel e gasolina total aumenta rapidamente na primeira metade do riser e, depois permanece estável. As oleofinas na gasolina aumentam rapidamente, atingem o máximo e depois diminuem gradualmente, enquanto os saturados e

aromáticos na gasolina aumentam gradualmente ao longo da altura do riser. As concentrações de LPG, gases secos e coque também aumentam progressivamente ao longo da altura.

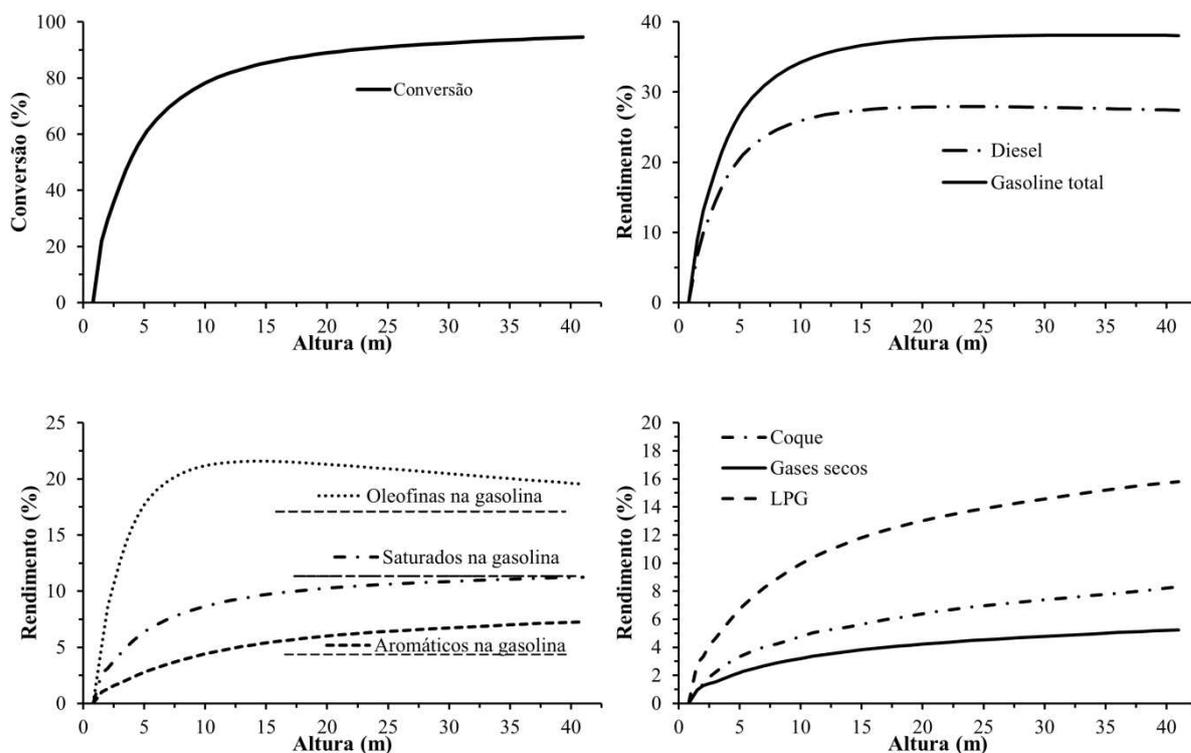


Figura 29 - Conversão da carga e rendimento dos produtos ao longo da altura.

Como mencionado anteriormente, Yang et al. (2016) sugerem que o tratamento do coque, no qual ele é incorporado no catalisador, é mais realista, uma vez que no processo real é dessa maneira que ocorre. A Figura 30 mostra a fração volumétrica do catalisador, o fluxo mássico de coque e a porcentagem em peso de coque no catalisador em uma seção transversal a 25 m de altura, para os casos de formação do coque na fase sólida e na fase gás. Observa-se que a fração de sólidos é similar para ambos os casos, com uma região densa perto da parede e uma região diluída no centro. Como exposto na fundamentação teórica, a formação de coque é favorecida pelo acúmulo de catalisador, o que ocasiona regiões de elevadas temperaturas e, conseqüentemente, espera-se que haja maiores quantidades de coque em regiões com elevada concentração de catalisador. Isso pode ser observado na simulação na qual o coque é formado no catalisador (caso 1), em que o fluxo mássico de coque é maior perto da parede, enquanto no caso 2 (coque formado na fase gasosa) é observado um fluxo mássico uniforme de coque. Este comportamento afeta o cálculo da porcentagem em peso de coque em relação ao catalisador, no qual se observa um comportamento antagônico entre as simulações. No caso 1, nota-se uma maior porcentagem de coque em relação ao catalisador

perto da parede e uma porcentagem homogênea nas outras regiões, enquanto para o caso 2, pode-se observar que uma menor porcentagem de coque em relação ao catalisador ocorre perto da parede com um aumento na porcentagem no sentido do centro do riser. O comportamento observado no caso 2 pode ser atribuído ao fato do fluxo mássico de coque ser uniforme, assim, regiões com baixa concentração de sólido apresentam elevada porcentagem de coque em relação ao catalisador. Além disso, nota-se que a variação da porcentagem de coque da parede para o centro do riser no caso 1 é menos pronunciada que para o caso 2. Deve-se salientar também que o tempo de permanência do coque dentro do reator é igual ao da fase que ele pertence, desta forma nas simulações nas quais o coque é formado na fase sólida, o tempo de residência dele é maior.

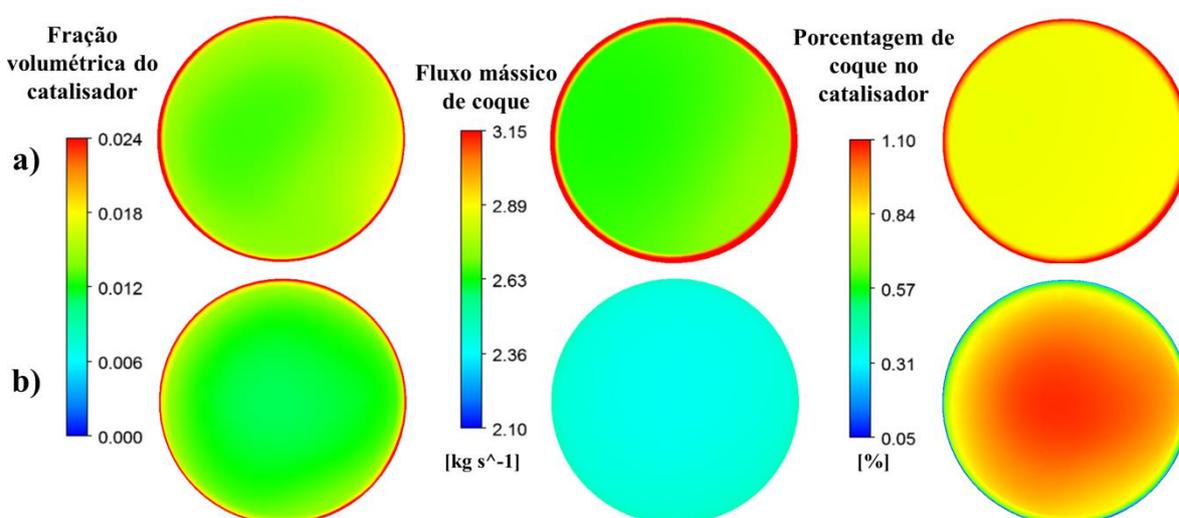


Figura 30 - Comparação da fração volumétrica do catalisador, fluxo de coque e porcentagem de coque no catalisador na altura de 25 m: a) Caso 1: coque na fase sólida e b) Caso 2: coque na fase gás.

Os valores preditos da composição do produto, temperatura e velocidade na saída do riser para os casos 1 e 2, e os dados industriais reportados por Chang et al. (2012) são comparados na Tabela 15. Pode-se observar que os valores para ambos os casos estão próximos dos dados industriais, tendo apresentado em geral, um erro relativo inferior a  $\pm 10\%$ . Este valores de erros relativos estão de acordo com erros encontrados em outros trabalhos que simularam o processo de FCC (CHANG ET AL., 2012, LOPEZ, 2012, YANG ET AL., 2016). Analisando a Tabela 15, observa-se que o tratamento dado ao coque não apresentou efeito significativo na composição final do produto. Este resultado pode ser atribuído ao fato de que o modelo cinético utilizado nesta etapa não depende da distribuição do coque, dependendo apenas da temperatura, distribuição do catalisador e tempo de residência do catalisador.

Tabela 15 - Comparação entre os resultados da simulação e os dados industriais.

	Dados Industriais	Resultado Numérico		Erros Relativo (%)	
		Caso 1	Caso 2	Caso 1	Caso 2
Velocidade do gás na saída (m/s)	12-18	16,22	16,36	-	-
Temperatura do catalisador na saída (K)	793,15	770,19	769,67	-2,89	-2,96
Carga não convertida	4,92	5,36	5,46	8,94	10,98
Saturados na carga	1,09	1,61	1,65	47,71	51,38
Aromáticos na carga	2,94	2,82	2,87	-4,08	-2,38
Resinas e asfaltenos na carga	0,89	0,93	0,94	4,49	5,62
Óleo diesel	27,45	27,34	27,36	-0,40	-0,33
Gasolina total	39,29	37,95	37,94	-3,41	-3,44
Saturados na gasolina	11,23	11,22	11,18	-0,09	-0,45
Oleofinas na gasolina	20,2	19,48	19,55	-3,56	-3,22
Aromáticos na gasolina	7,86	7,25	7,21	-7,76	-8,27
Gases leves	15,33	15,79	15,65	3,00	2,09
Alcanos leves	4,82	4,78	4,75	-0,83	-1,45
Propileno	5,42	5,39	5,35	-0,55	-1,29
Butano	5,09	5,62	5,55	10,41	9,04
Gases secos	4,75	5,23	5,18	10,11	9,05
Coque	8,26	8,33	8,41	0,85	1,82

### 6.3 Implementação do modelo de desativação em função do teor de coque

Nesta etapa, além da verificação do modelo de desativação em relação ao teor de coque com os dados reportados por Chang et al. (2012), foi analisada também se a transferência do coque para o catalisador tem efeito sobre o rendimento dos produtos quando é utilizado este modelo de desativação. Assim, as simulações compreendem dois casos: no primeiro a produção de coque na fase sólida e, no segundo, na fase gasosa, ambos usando o modelo de desativação do catalisador como função da porcentagem de coque (casos 3 e 4, respectivamente).

Na Tabela 16 os resultados dos casos 3 e 4 são comparados com os dados industriais. Observa-se que para ambos os casos os valores preditos estão de acordo com os dados industriais. Entretanto, nestes casos, a fase onde o coque é formado desempenha um papel importante na composição dos produtos, principalmente na carga não convertida, diesel,

gasolina e coque. Como discutido e observado na Figura 30, o tratamento dado ao coque afeta a distribuição do coque, assim a diferença nos resultados entre os casos 3 e 4 podem ser atribuídas a esse fato. Como mostrado na Figura 30, nas simulações nas quais o coque é produzido na fase gasosa, existe uma maior área com elevada porcentagem de coque em relação ao catalisador, conseqüentemente uma conversão menor pode ser observada no caso 4.

Tabela 16 - Comparação entre os resultados das simulações com desativação em função da porcentagem de coque e os dados industriais.

	Dados Industrial	Resultado Numérico		Erros Relativo (%)	
		Caso 3	Caso 4	Caso 3	Caso 4
Velocidade do gás na saída (m/s)	12-18	16,38	16,50	-	-
Temperatura do catalisador na saída (K)	793,15	768,14	768,06	-3,15	-3,16
Carga não convertida	4,92	4,59	5,08	-6,71	3,25
Saturados na carga	1,09	1,27	1,53	16,51	40,37
Aromáticos na carga	2,94	2,5	2,67	-14,97	-9,18
Resinas e asfaltenos na carga	0,89	0,82	0,88	-7,87	-1,12
Óleo diesel	27,45	27,23	26,77	-0,80	-2,48
Gasolina total	39,29	38,01	37,46	-3,26	-4,66
Saturados na gasolina	11,23	11,39	11,25	1,42	0,18
Oleofinas na gasolina	20,2	19,15	18,9	-5,20	-6,44
Aromáticos na gasolina	7,86	7,47	7,31	-4,96	-7,00
Gases leves	15,33	16,27	16,34	6,13	6,59
Alcanos leves	4,82	4,87	4,84	1,04	0,41
Propileno	5,42	5,55	5,54	2,40	2,21
Butano	5,09	5,85	5,96	14,93	17,09
Gases secos	4,75	5,41	5,47	13,89	15,16
Coque	8,26	8,48	8,89	2,66	7,63

Na Figura 31 são comparados os perfis de fração mássica dos saturados na carga, diesel, oleofinas na gasolina e coque para o Caso 1 (funções de desativação em relação ao tempo) e o Caso 3 (funções de desativação em relação à porcentagem de coque). Observa-se que os valores preditos para ambos os casos são próximos e que seguem a mesma tendência. Observa-se também que ambas conseguem capturar o *overcracking* das oleofinas na gasolina, perfil este encontrado por Chang et al. (2012) e Alvarez-Castro et al. (2015). Assim sendo, o

modelo de desativação em função do teor de coque conseguiu substituir o modelo de desativação em função do tempo, apresentando resultados próximos aos dados industriais e apresentando perfil de rendimento ao longo da altura compatível com o modelo em relação ao tempo.

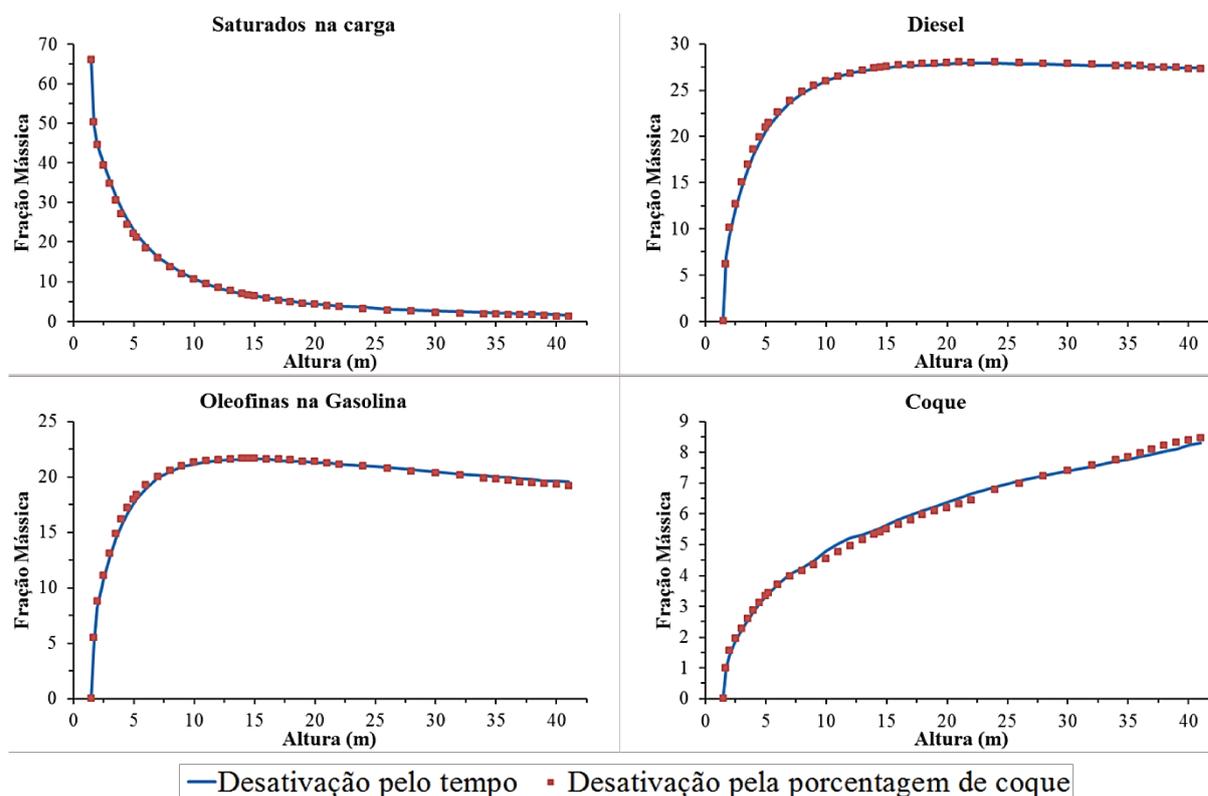


Figura 31 - Perfil de fração mássica axial para os modelos de desativação em função do tempo e em função da porcentagem de coque.

O modelo gerado também foi comparado a outros modelos em função do teor de coque encontrados na literatura (seção 3.3.2). Vale ressaltar que os modelos encontrados na literatura são multiplicados por  $A_0$ , no entanto em muitos trabalhos os seus valores não são mencionados, desta forma não utilizou-se os valores deste na comparação. Na Figura 32 são mostrados os perfis de atividade do catalisador em função da porcentagem de coque para diferentes modelos de desativação. O modelo proposto no presente trabalho apresenta um perfil de desativação dentro da faixa observada em outros modelos. Até uma porcentagem de aproximadamente 1% (segundo Sadeghbeigi (2014) o catalisador gasto que entra no regenerador tem entre 0,5-1,5% de coque), observa-se que o presente modelo tem um perfil de desativação muito semelhante ao modelo da função 3 da legenda.

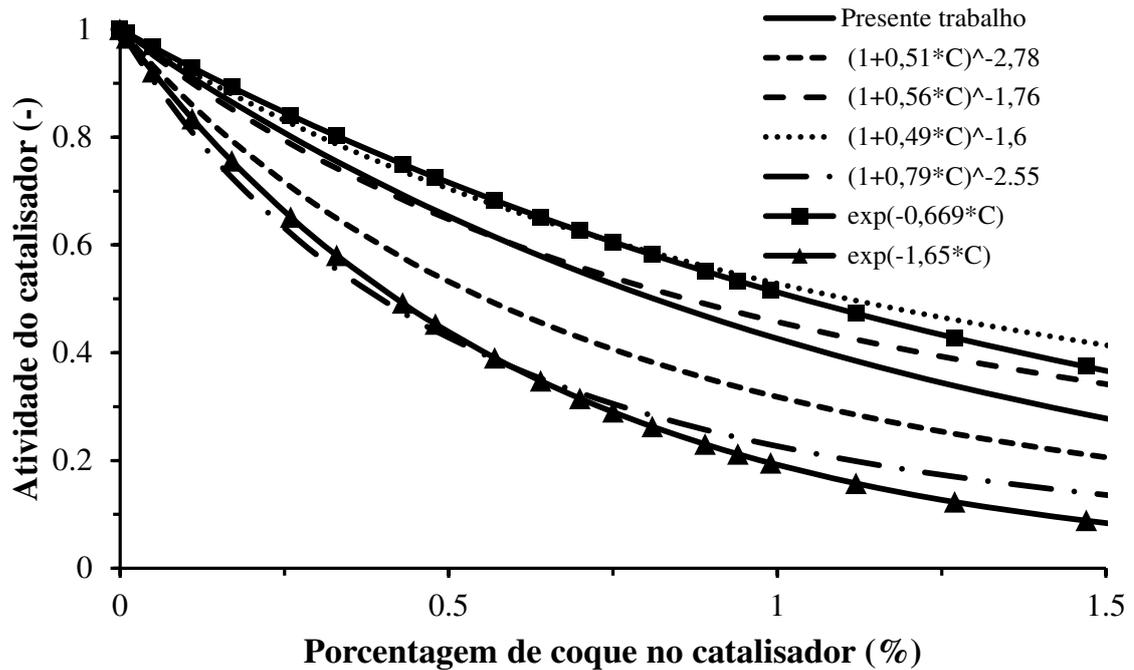


Figura 32 - Atividade do catalisador em função da porcentagem de coque no catalisador para diferentes funções de desativação.

Na Figura 33 são plotados o tempo de residência e a porcentagem de coque no catalisador ao longo da altura do riser extraídos do Caso 3. Pode-se observar que o tempo de residência do catalisador aumenta linearmente a partir da altura de 5 m, enquanto a porcentagem de coque apresenta um comportamento logarítmico até uma altura de aproximadamente 20 m e após esta, um comportamento linear. Na primeira metade do riser, a porcentagem de coque tem uma taxa de crescimento maior do que a do tempo de residência e na segunda metade do riser este comportamento é invertido. Como visto nas Figura 27 e Figura 28, a velocidade e a temperatura aumenta e diminui rapidamente, respectivamente, nos primeiros metros do riser e, em seguida, não são observadas grandes mudanças do meio para o topo do riser. Assim, o tempo de residência do catalisador é uma função linear entre a distância e a velocidade, e só tende a aumentar ao longo da altura, enquanto a produção de coque é uma função exponencial da temperatura e da atividade do catalisador, que decresce ao longo da altura.

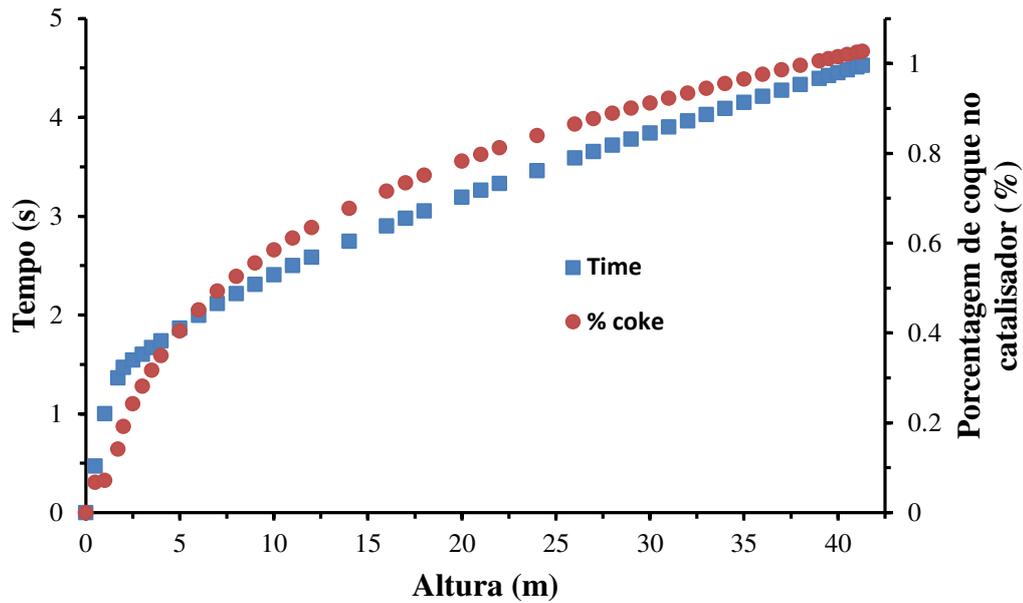


Figura 33 - Tempo de residência e porcentagem de coque do catalisador ao longo da altura do riser.

Usando os valores de tempo e porcentagem de coque da Figura 33, comparou-se o comportamento da atividade do catalisador ao longo da altura do riser para as duas funções de desativação utilizadas, mostrado na Figura 34. Observa-se que até uma altura de aproximadamente 23 m, as funções de desativação têm uma atividade do catalisador similar. A partir desta altura, a desativação do catalisador como função do coque tem uma redução na sua taxa de desativação, uma vez que a taxa de coque é reduzida (Figura 33), enquanto a desativação do catalisador como uma função do tempo de residência tem uma taxa de crescimento constante, uma vez que, como discutido anteriormente, o tempo de residência continua aumentando ao longo da altura. Desta forma, o comportamento observado corrobora com Guinest e Ribeiro (2011), os quais reportam que o decaimento da atividade do catalisador deve ser expresso em função da variável que causa sua desativação.

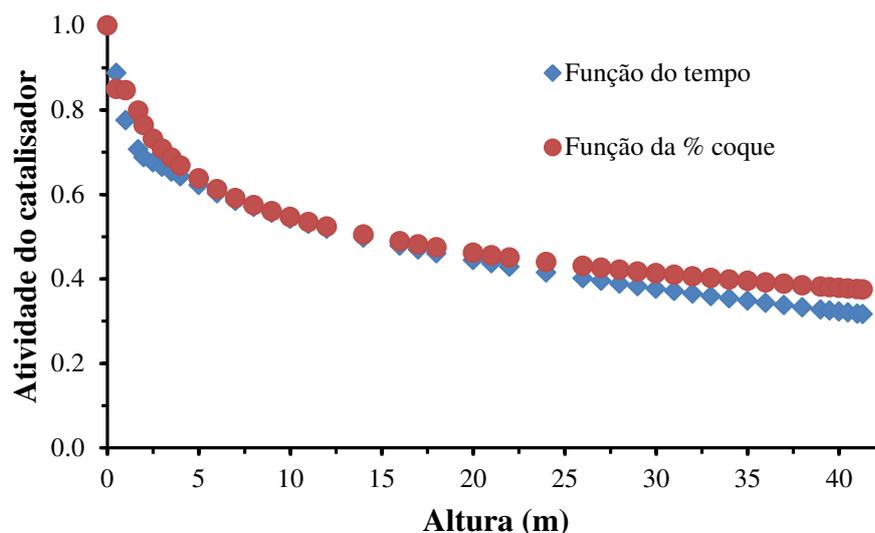


Figura 34 - Atividade do catalisador ao longo da altura do riser para modelo de desativação em função do tempo de residência e do teor de coque do catalisador.

#### 6.4 Influência do modelo de arraste e turbulência sobre a cinética

Nas Figura 35 e Figura 36 são mostrados o perfil de fração do catalisador e conversão da carga ao longo da altura para os Casos C4 e C13, respectivamente. Observa-se que, o modelo de arraste possui um forte efeito sobre o perfil de escoamento do riser, principalmente na região do prelift (região densa), e como consequência, o perfil na zona de injeção é alterado. Dependendo da condição operacional, o efeito sobre o perfil de fração de sólido é prolongado até alturas mais elevadas, e.g. na altura de 10 m a diferença de distribuição de catalisador para os diferentes modelos de arraste é mais acentuada para o Caso C13 do que para o caso C4. Além disso, como mostrado por Armellini (2015), o modelo EMMS captura uma maior quantidade de sólido próximo a parede do que o modelo de arraste de Gidaspow.

Quanto ao modelo de turbulência, observa-se que este tem efeito sobre o escoamento gás sólido, no entanto não tão significativo quanto o modelo de arraste. Seus efeitos são mais pronunciados na zona de injeção da carga (região de elevados gradientes de velocidade e mudança de direção). Semelhante ao modelo de arraste, os efeitos do modelo de turbulência podem apresentar maior ou menor efeito sobre o escoamento dependendo da condição operacional.

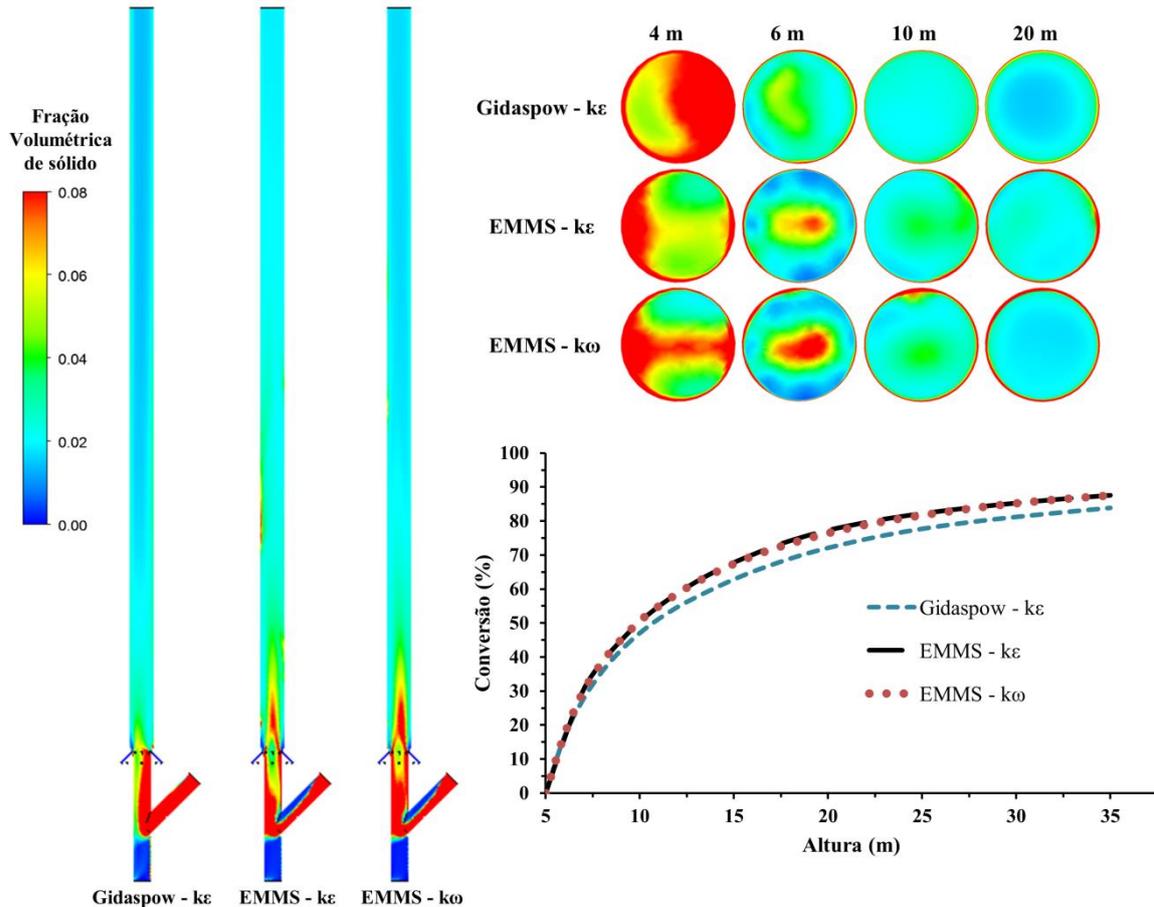


Figura 35 - Comparação do perfil de fração volumétrica do catalisador e conversão da carga ao longo da altura do caso C4 para os diferentes modelos fluidodinâmicos.

Uma vez que a taxa de reação é dependente da distribuição de sólidos, também podem ser observados nas Figura 35 e Figura 36 os efeitos dos modelos de arraste e turbulência sobre a conversão da carga ao longo da altura. Como observado para o perfil de sólidos, os efeitos do modelo de arraste ou de turbulência dependem da condição operacional. Não foram observadas mudanças significativas na conversão da carga em relação ao modelo de turbulência para o caso C4, enquanto para o caso C13, observa-se uma diferença na conversão da carga entre 10-25 m de altura em função do modelo de turbulência. Contudo, nota-se que ao longo da altura os casos com modelo de arraste EMMS tem um mesmo valor de conversão. Assim, pode-se inferir que o estudo dos modelos de arraste e turbulência deve ser levado em conta em simulações de riser de FCC, uma vez que dependendo da condição operacional e altura do equipamento, os modelos fluidodinâmicos utilizados apresentam efeitos significativos sobre o perfil fluidodinâmico e cinético.

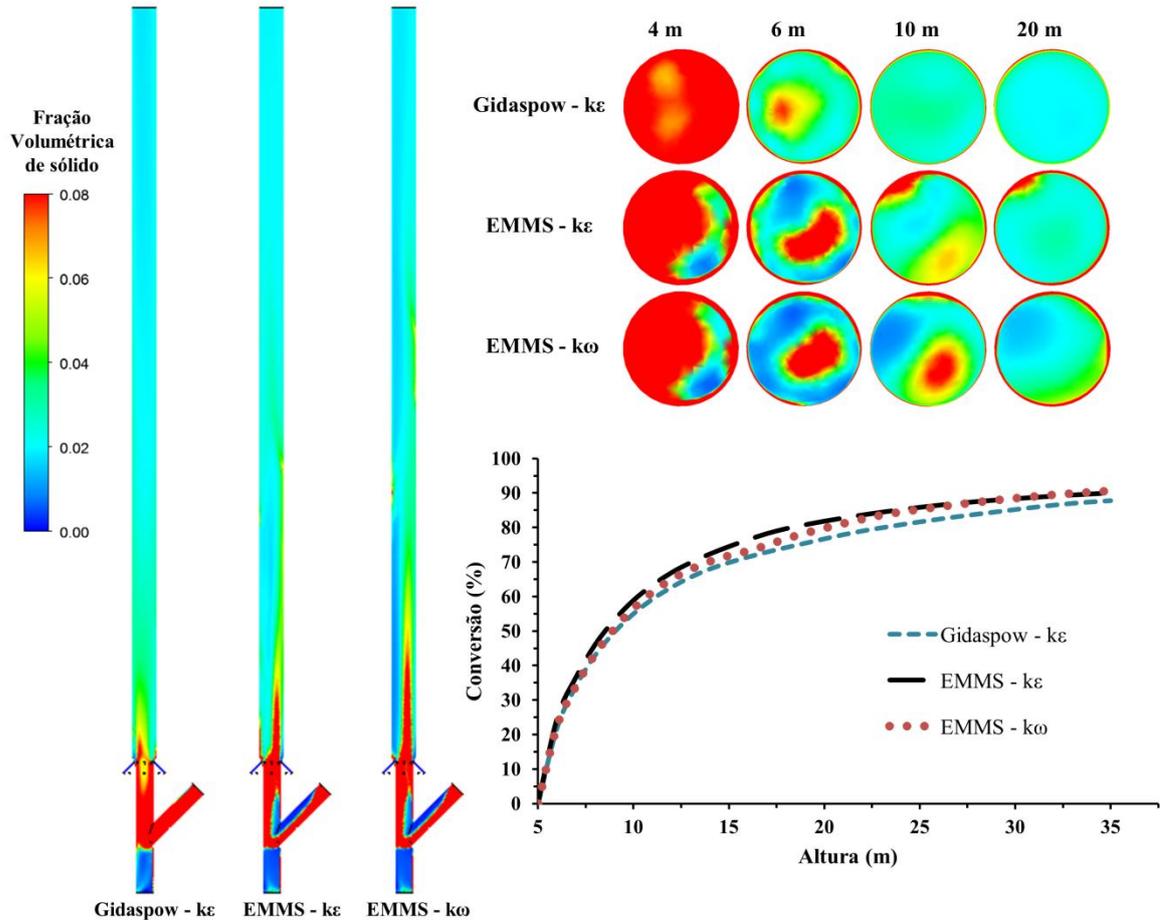


Figura 36 - Comparação do perfil de fração volumétrica do catalisador e conversão da carga ao longo da altura do caso C13 para os diferentes modelos fluidodinâmicos.

Na Tabela 17 são comparados os resultados do perfil de produtos na saída do riser, tomando-se como base os resultados obtidos com o arranjo EMMS-Yang- $k\epsilon$ , o qual apresentou os melhores resultados na seção 6.1. Para esse propósito, a diferença entre os valores obtidos pelo arranjo referência e os valores obtidos pelos arranjos EMMS-Yang- $k\omega$  e Gidaspow- $k\epsilon$  foram calculados. Similar ao observado para a fração volumétrica de sólidos, o modelo de arraste teve mais influência sobre o perfil de produtos do que o modelo de turbulência. Além disso, nota-se que, dependendo da condição operacional, os efeitos dos modelos de arraste e turbulência podem ser mais ou menos pronunciados sobre desempenho do riser de FCC.

Tabela 17 – Diferença entre os valores obtidos pelo arranjo referência (EMMS-Yang-k-ε) e os valores obtidos pelos arranjos EMMS-Yang-k-ω and Gidaspow-k-ε.

	Erro Absoluto			
	Caso A4		Caso A13	
	Gidaspow-kε	EMMS-kω	Gidaspow-kε	EMMS-kω
Carga não convertida	3,43	0,07	2,09	0,56
Saturados na carga	1,08	0,01	0,43	0,15
Aromáticos na carga	2,08	0,05	1,48	0,36
Resinas e asfaltenos na carga	0,27	0,01	0,18	0,05
Óleo diesel	0,54	0,21	1,09	0,22
Gasolina total	0,76	0,12	0,18	0,20
Saturados na gasolina	0,45	0,01	0,32	0,09
Oleofinas na gasolina	0,16	0,11	0,93	0,01
Aromáticos na gasolina	0,47	0,00	0,43	0,12
Gases leves	0,27	0,01	0,33	0,03
Alcanos leves	0,39	0,04	0,58	0,02
Propileno	0,48	0,09	1,02	0,03
Butano	0,41	0,07	0,82	0,02
Gases secos	0,57	0,16	0,62	0,14
Coque	3,43	0,07	2,09	0,56

## 6.5 Influência das variáveis de processo e composição da carga

Nesta seção são apresentados os resultados da influência das condições operacionais sobre o rendimento da gasolina, diesel e carga não convertida para diferentes composições de cargas, além do estudo da otimização das condições operacionais para cada carga. Todos os resultados se referem aos casos expostos na Tabela 11 bem como às cargas apresentadas na Tabela 12.

### 6.5.1 Gasolina

Na Tabela 18 são mostrados os rendimentos de gasolina para as diferentes composições e condições operacionais estudadas. Os dados dessa tabela são apresentados na forma de gráfico na Figura 37. Analisando esta figura, observa-se que as cargas que possuem porcentagem mássica de saturados maior que a soma das porcentagens mássicas dos aromáticos, resinas e asfaltenos (cargas B, C e D) apresentaram no geral maiores rendimentos de gasolina do que as cargas pobres em saturados (A e E), em todas as condições estudadas.

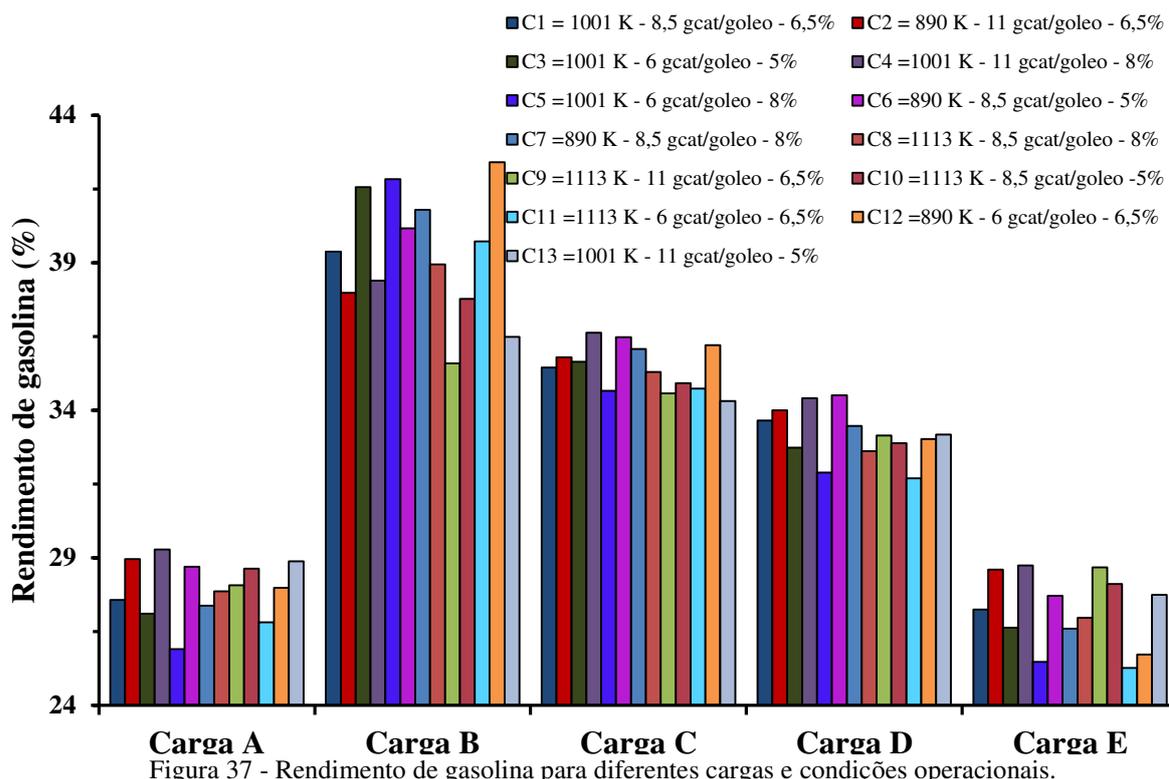
Ao analisar os rendimentos da gasolina das cargas ricas em saturados (B, C e D) entre si, nota-se que, mesmo para diferentes condições, podem-se obter rendimentos de gasolina semelhantes, para cargas com diferentes porcentagens de saturados.

Tabela 18 - Valores de rendimento da gasolina para as diferentes cargas e condições operacionais.

Composição Casos	A	B	C	D	E
C1	27,576	39,372	35,452	33,657	27,246
C2	28,954	37,986	35,799	33,999	28,6
C3	27,108	41,559	35,647	32,733	26,629
C4	29,279	38,395	36,63	34,412	28,747
C5	25,911	41,828	34,665	31,893	25,478
C6	28,701	40,171	36,479	34,511	27,718
C7	27,378	40,798	36,076	33,465	26,598
C8	27,866	38,948	35,293	32,614	26,965
C9	28,069	35,589	34,575	33,144	28,676
C10	28,63	37,774	34,918	32,882	28,119
C11	26,814	39,723	34,74	31,701	25,273
C12	27,986	42,402	36,211	33,027	25,728
C13	28,88	36,491	34,316	33,178	27,743

Para as cargas C e D, por exemplo, as condições C4 (1001 K – 11  $g_{cat}/g_{oleo}$  – 8%) e C6 (890 K – 8,5  $g_{cat}/g_{oleo}$  – 5%) apresentaram valores bastante próximos de rendimento. Assim, a diminuição da carga térmica e da quantidade de catalisador foi compensada pela diminuição da porcentagem de vapor, que possibilitou o aumento do tempo de residência. Para a carga B, observam-se os maiores rendimentos de gasolina nas condições C3 (1001 K – 6  $g_{cat}/g_{oleo}$  – 5%), C5 (1001 K – 6  $g_{cat}/g_{oleo}$  – 8%) e C12 (890 K – 6  $g_{cat}/g_{oleo}$  – 6,5%), nesta ordem. Nota-se que, quanto maior a quantidade de saturados na carga, exige-se uma menor quantidade de catalisador, temperaturas menores e uma porcentagem de vapor intermediária, para um melhor rendimento.

Os resultados anteriores podem ser explicados analisando-se as taxas de reação. Os saturados reagem muito mais rápido que os demais, sendo assim, cargas com elevada concentração de saturados devem ter curto tempo de residência e menores temperaturas para taxas mais moderadas, a fim de evitar o craqueamento da gasolina. Já quando comparadas as cargas com aromáticos, resinas e asfaltenos, cargas com mais asfaltenos compensam o craqueamento, uma vez que a elevação em sua temperatura o faz formar mais gasolina.



A partir desses resultados, foram obtidas as superfícies de resposta do rendimento da gasolina, para avaliar a influência de cada variável sobre esse parâmetro. Para melhor visualização das imagens e entendimento, as cargas foram analisadas por tipo. A carga B, a qual possui um maior percentual de saturados, foi analisada individualmente. As demais foram agrupadas em C e D, as quais possuem um percentual de saturados próximos, e A e E, as quais possuem um percentual de aromáticos, resinas e asfaltenos maior que a de saturados.

Na Figura 38 são apresentados os rendimentos da carga B em função da temperatura e da relação catalisador/carga (RCO) para diferentes % de vapor. Observa-se que, independente da % de vapor, o rendimento de gasolina aumentou linearmente com a diminuição da temperatura e da RCO. Assim, o máximo rendimento foi obtido para uma RCO igual a 6 e temperatura igual a 890,15 K. O aumento da % de vapor diminuiu os efeitos das demais variáveis operacionais sobre o rendimento de gasolina. Além disso, observa-se que para o valor intermediário de % de vapor (6,5 %), o máximo de gasolina obtido foi inferior ao máximo encontrado nas outras condições.

## Carga B

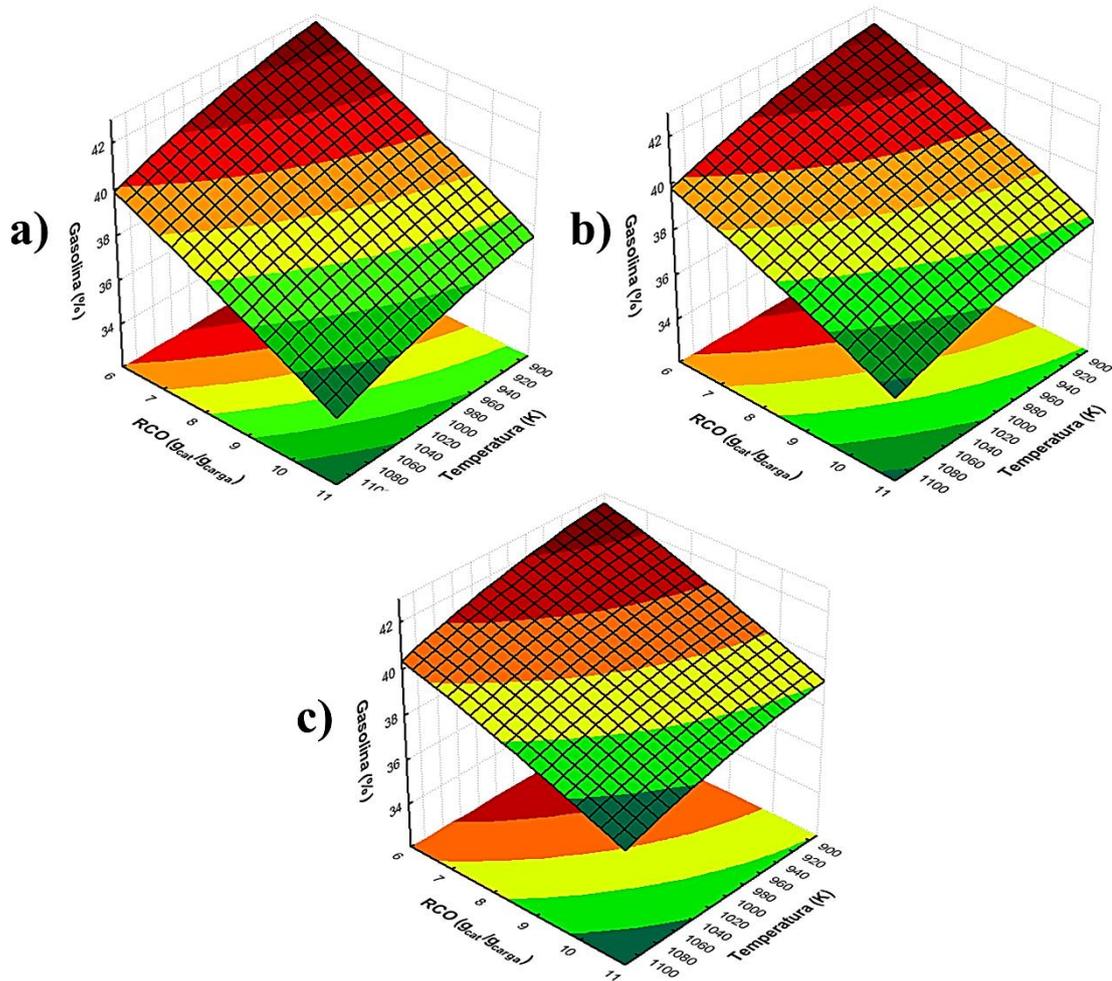


Figura 38 - Rendimento de gasolina em função da temperatura e relação catalisador/carga para a) 5% de vapor, b) 6,5 % de vapor e c) 8% de vapor.

Na Figura 39 são apresentados os rendimentos das cargas C e D em função da temperatura e da relação catalisador/carga (RCO) para diferentes % de vapor. Observa-se que o máximo de gasolina foi obtido em uma faixa de temperatura entre 890,15 e 940 K, para ambas as cargas, independente da RCO e da % de vapor. Para ambas as cargas, a RCO depende da porcentagem de vapor, sendo que no caso da carga D, para as porcentagens de vapor mostradas nas Figura 39 a) e b), necessitam de maior RCO do que a carga C. Já o aumento da % de vapor apresentou influências distintas para as cargas C e D.

Para a carga C, o máximo de gasolina foi obtido com a menor % de vapor (Figura 39 a)) e com a menor RCO. Para o valor intermediário de % de vapor (6,5 %), o máximo de gasolina obtido foi inferior ao máximo encontrado nas outras condições e, além disso, os efeitos da

variação das demais condições operacionais foi menos acentuado. Para a maior % de vapor (8%), Figura 39 c), o máximo de gasolina foi obtido com o aumento da RCO. Desta forma, observa-se que para a carga C, o aumento da quantidade de vapor exige uma maior quantidade de catalisador para obter um bom rendimento de gasolina.

Para a carga D, a variação da % de vapor na faixa de 5 – 8% não interferiu no rendimento máximo de gasolina que pode ser obtido. Contudo, esta variável operacional dita a quantidade de catalisador a ser utilizada para atingir o rendimento máximo, aumentando a RCO da faixa de 8 – 9 para 11, com o aumento da % de vapor.

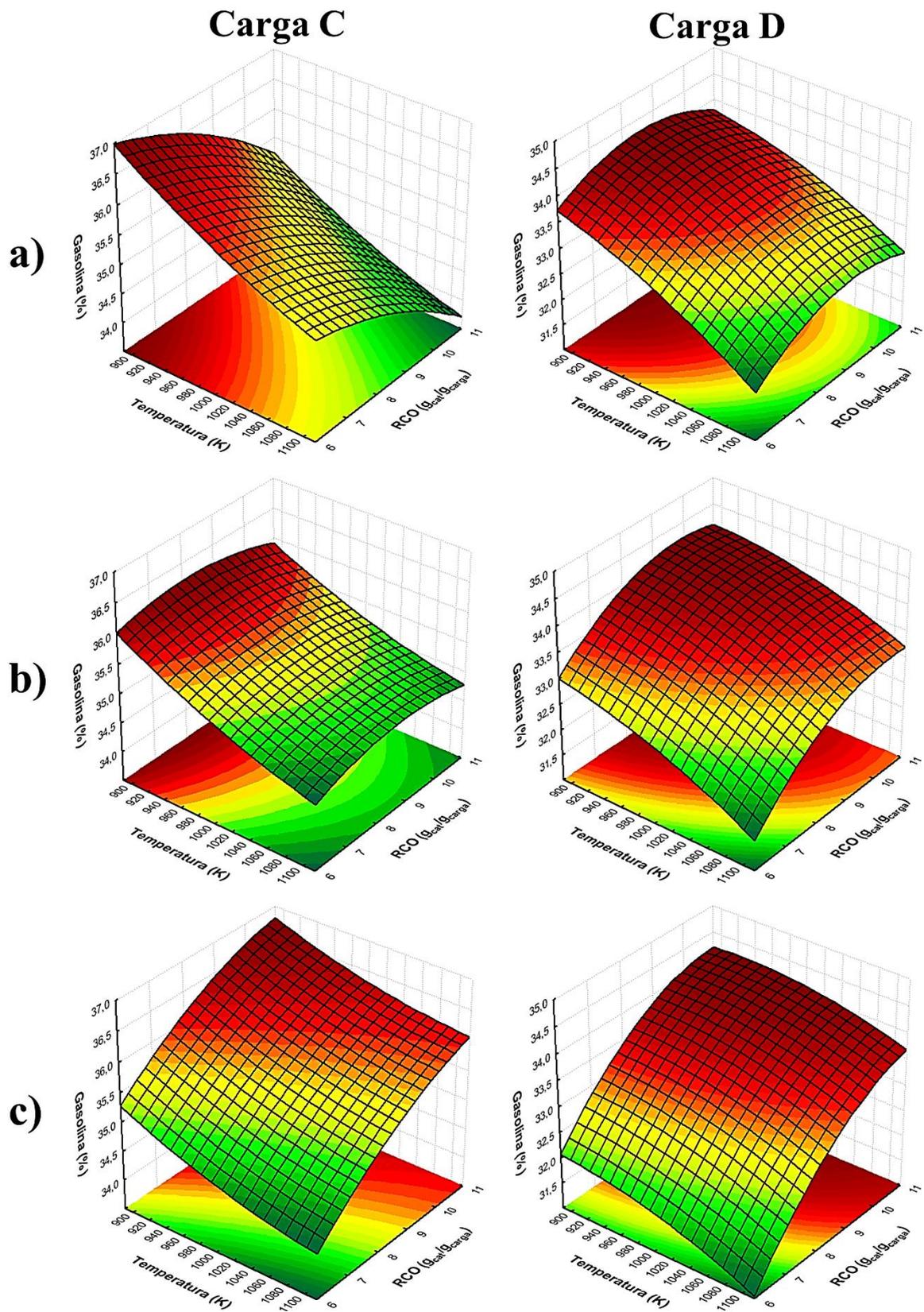


Figura 39 - Rendimento da gasolina em função da temperatura e relação catalisador/carga para a) 5% de vapor, b) 6,5 % de vapor e c) 8% de vapor.

Na Figura 40 são apresentados os rendimentos das cargas A e E em função da temperatura e da RCO para diferentes % de vapor. Observa-se que o máximo de gasolina foi obtido com RCO igual a 11 para ambas as cargas, independente da temperatura e % de vapor. Tanto para a carga A quanto para E, nota-se que a influência da temperatura sobre a gasolina é mais significativa para % de vapor inferiores, sendo seus efeitos mais pronunciados na carga A. O aumento da % de vapor deslocou, no sentido positivo, o ponto de máximo rendimento de gasolina para a carga E, ao passo que a carga A apresentou um comportamento semelhante à carga C, apresentando o máximo rendimento com a menor % de vapor (5%) e valores inferiores de máximo rendimento para a porcentagem de vapor intermediária.

Nota-se ainda, na Figura 40, que a faixa de temperatura para máxima obtenção de gasolina da carga A foi afetada pela % de vapor, enquanto a faixa de temperatura para a carga E não sofreu a mesma influência. Nesse caso, a carga E, com maior porcentagem de resinas e asfaltenos, exige maiores temperaturas para o máximo rendimento de gasolina, independente da % de vapor. Já a carga A, para % de vapor iguais ou inferiores a 6,5%, obteve o máximo rendimento de gasolina com menores temperaturas, enquanto para porcentagens superiores de vapor, é possível trabalhar nos extremos máximo e mínimo de temperatura, sem grande variação no rendimento deste produto.

Nota-se que uma variação significativa na composição, fixando-se a porcentagem de aromáticos na carga e variando os demais componentes, não variou bruscamente o máximo rendimento da gasolina. Entretanto teve forte influência na faixa de temperatura e % de vapor para atingir o máximo rendimento de gasolina.

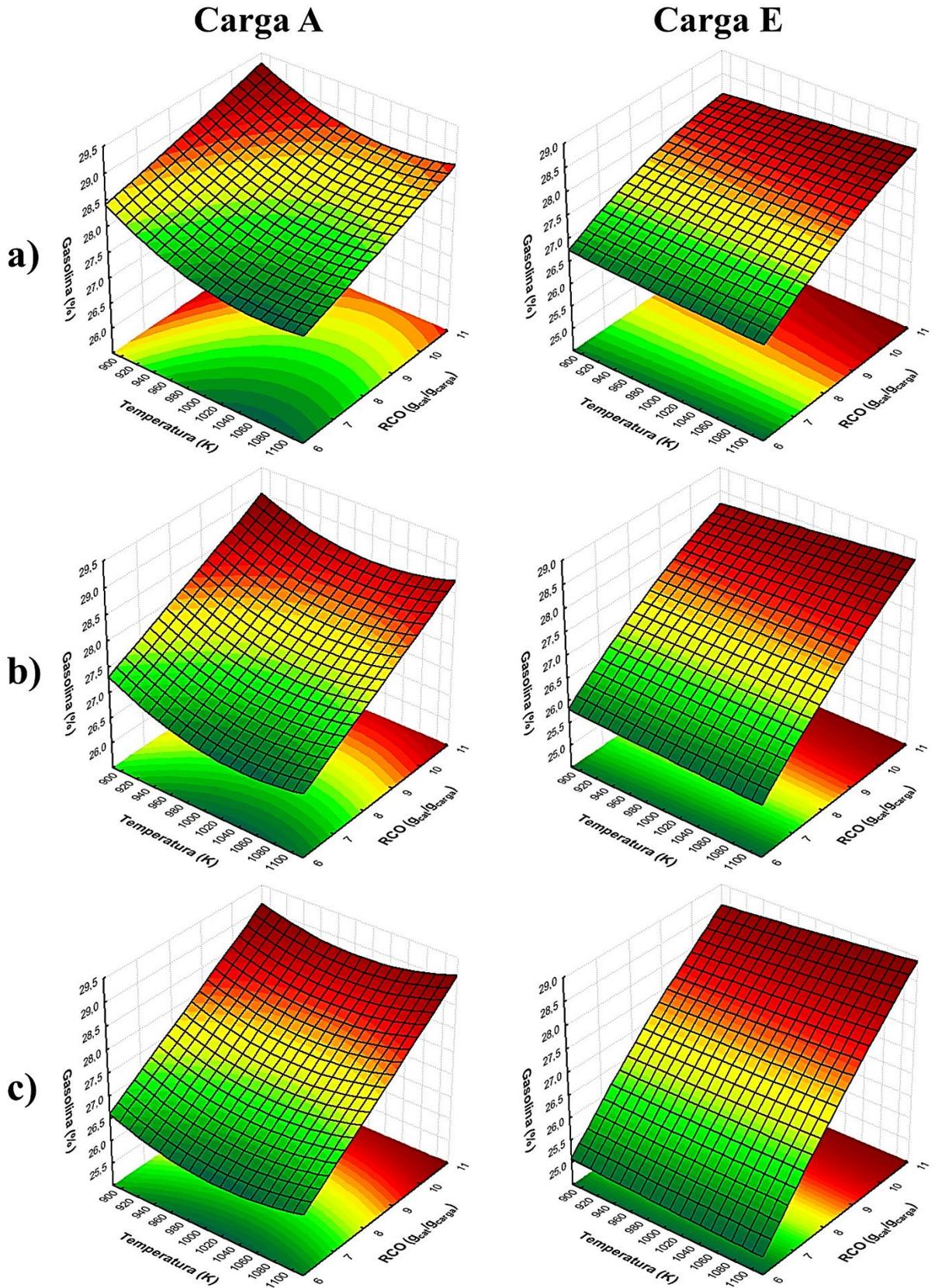


Figura 40 - Rendimento da gasolina em função da temperatura e relação catalisador/carga para a) 5% de vapor, b) 6,5 % de vapor e c) 8% de vapor.

Na Figura 41 são apresentados os comportamentos da gasolina ao longo da altura do riser para diferentes cargas (A-E) e diferentes condições de operação (casos C2, C4, C5, C9 e C12). O procedimento utilizado anteriormente para análise das superfícies de resposta foi o mesmo adotado nesta etapa, sendo as cargas agrupadas de acordo com sua porcentagem de saturados. Observa-se que para cargas com quantidade de saturados inferior a 65% (cargas A, D e E) não foi observado o *overcracking* da gasolina em nenhuma das condições mostradas. Para a carga B, a qual possui maior porcentagem de saturados, nota-se que o *overcracking* ocorreu para RCO igual a 11, independente da temperatura utilizada (casos C2, C4 e C9). Quando se analisam especificamente os casos com a mesma porcentagem de vapor (casos C2 e C9), observa-se que o aumento da temperatura acentuou o *overcracking* da gasolina. Comparando-se, então, os casos C2 e C4 para a carga B, observa-se que ambos possuem comportamento semelhante, com o aumento da temperatura sendo compensado pela redução no tempo de residência. Para a carga C, a qual possui um valor de aproximadamente 66% de saturados, o *overcracking* foi mais pronunciado na condição C9, a qual possui a maior temperatura e maior RCO. Na condição C2, este fenômeno também foi observado, mas em menor escala, demonstrando novamente o efeito da temperatura no *overcracking*.

As cargas A e E obtiveram maiores rendimentos de gasolina nos casos C2 e C4, demonstrando que cargas com baixo percentual de saturados exigem maior quantidade de catalisador para aprimorar o rendimento. Comparando-se os casos C2 e C9 para estas cargas, observa-se que a carga A é mais sensível à variação de temperatura do que a carga E. Como a carga E possui uma maior porcentagem de resinas e asfaltenos, maiores temperaturas contribuem para as reações de consumo destes componentes para formação de gasolina, compensando as reações de consumo da gasolina.

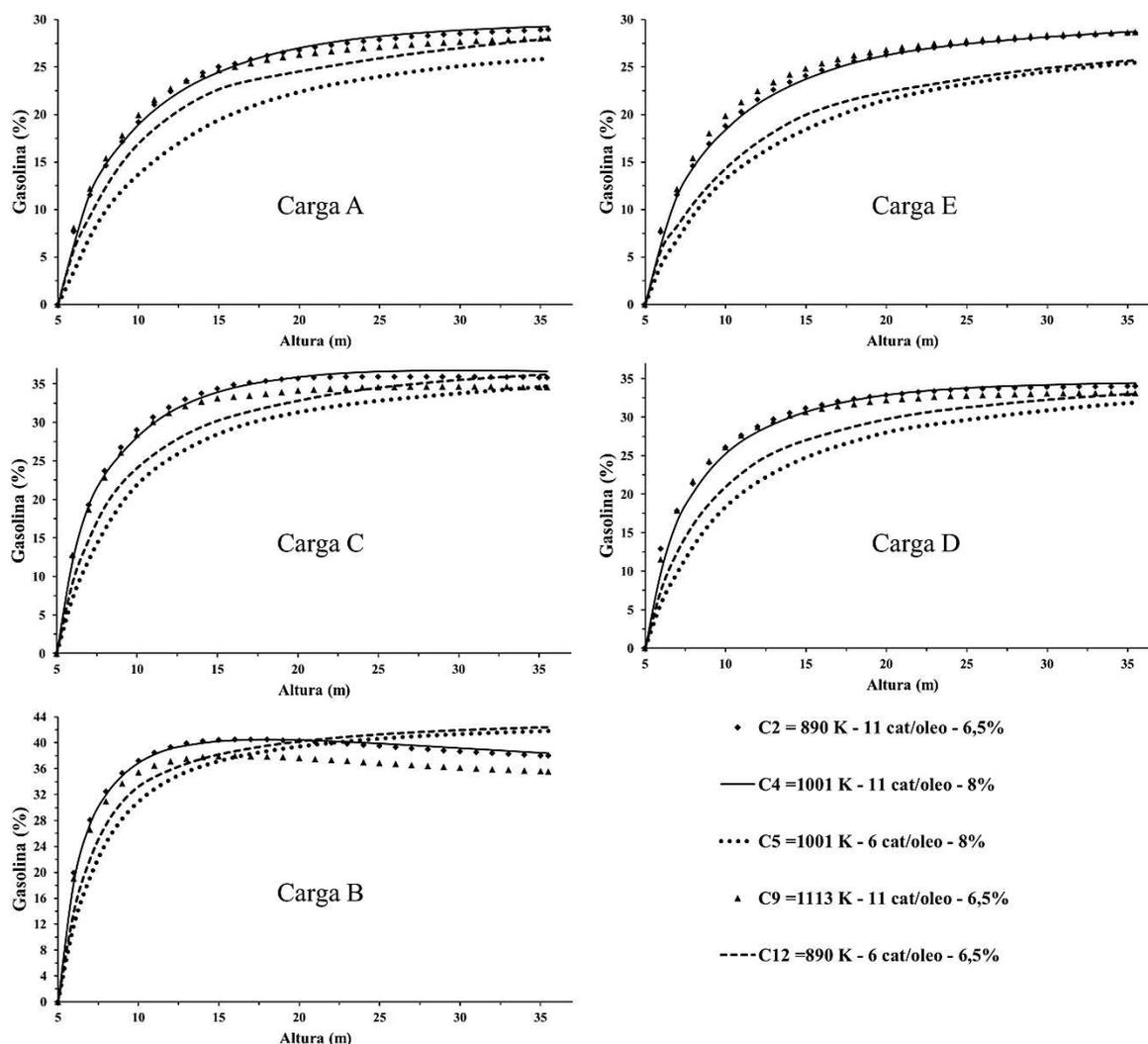


Figura 41 - Rendimento de gasolina ao longo da altura para diferentes cargas e condições operacionais.

## 6.5.2 Diesel

Na Tabela 19 são mostrados os rendimentos de diesel para as diferentes composições (A – E) e condições operacionais (casos C1-C13) estudadas. Os dados dessa tabela são apresentados na forma de gráfico na Figura 42. Os maiores valores de rendimento de diesel foram observados para a carga A, a qual possui a maior quantidade de aromáticos. Comparando-se as cargas A e E, nota-se que a diminuição da porcentagem de aromáticos e o aumento da porcentagem de resinas e asfaltenos, diminuíram a obtenção de diesel no processo. Da mesma forma, comparando-se as cargas A-B e C-E, observa-se que a diminuição da porcentagem de aromáticos com o aumento da porcentagem de saturados também diminuíram a obtenção de diesel. Já comparando as cargas B e C, nota-se que o aumento de saturados e a diminuição de resinas e asfaltenos possibilitou a obtenção de maior rendimento de diesel, dependendo da condição operacional utilizada.

Tabela 19 - Valores de rendimento da diesel para as diferentes cargas e condições operacionais.

Composição Casos	A	B	C	D	E
C1	29,706	22,582	21,201	25,602	24,159
C2	31,12	20,765	20,839	25,431	25,796
C3	30,054	24,789	21,979	25,518	24,465
C4	31,315	21,298	21,49	25,923	25,557
C5	28,839	25,484	21,683	25,075	23,524
C6	31,079	22,668	21,68	26,431	25,237
C7	30,305	23,599	21,916	25,854	24,403
C8	30,04	22,608	21,156	24,715	23,732
C9	29,025	19,484	19,734	24,299	24,627
C10	30,298	21,377	20,391	24,498	24,543
C11	29,282	23,909	21,331	24,713	22,794
C12	30,92	25,53	22,499	25,914	24,006
C13	29,814	19,735	19,516	24,081	23,709

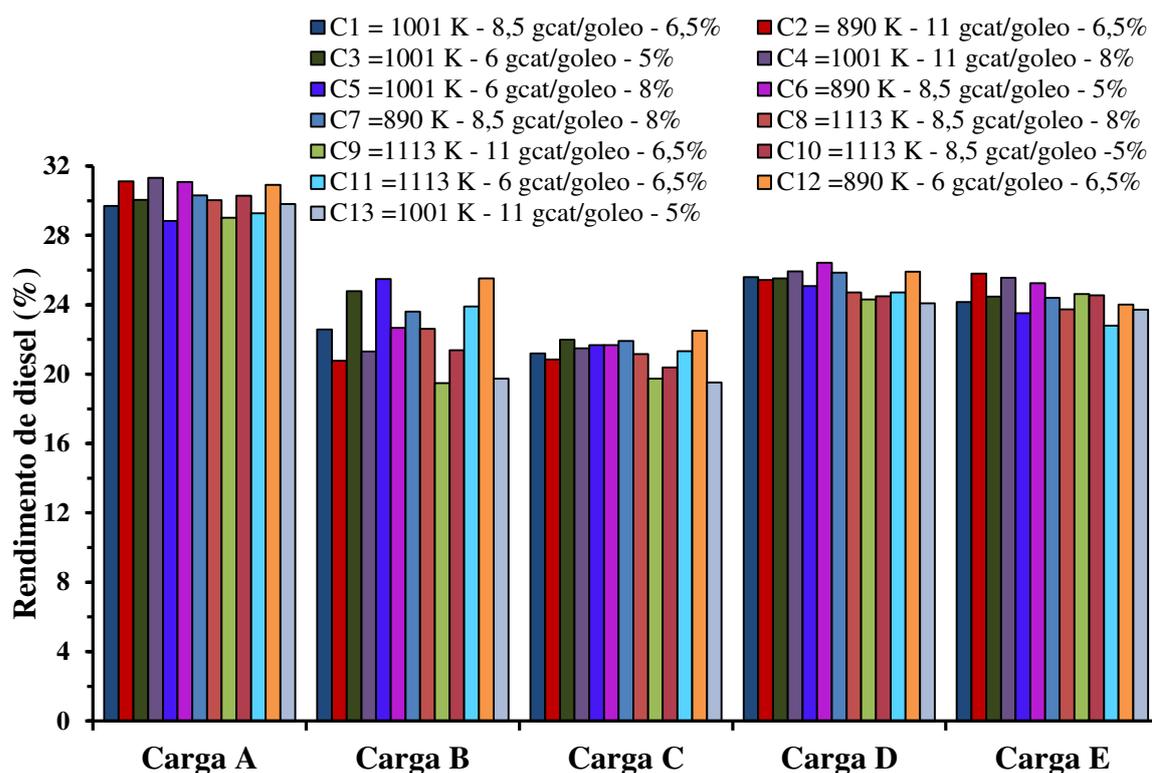


Figura 42 - Rendimento de diesel para diferentes cargas e condições operacionais.

Na Figura 43 são apresentados os rendimentos de diesel da carga B em função da % de vapor e da RCO, para diferentes temperaturas. Observa-se que, independente da temperatura, o rendimento do diesel aumentou linearmente com o aumento da % de vapor e com a diminuição da RCO. Assim, o máximo rendimento foi obtido para uma RCO igual a 6 e % de vapor igual a 8. O aumento da temperatura diminuiu o máximo rendimento a ser obtido na

condição ótima de % de vapor e RCO, sendo o aumento de 1001 K para 1113 K mais significativo sobre o diesel do que o aumento de 890 K para 1001 K. Nota-se ainda que as variáveis operacionais são independentes umas das outras, ou seja, independente da temperatura e RCO o rendimento de diesel cresceu com o aumento da % de vapor.

### Carga B

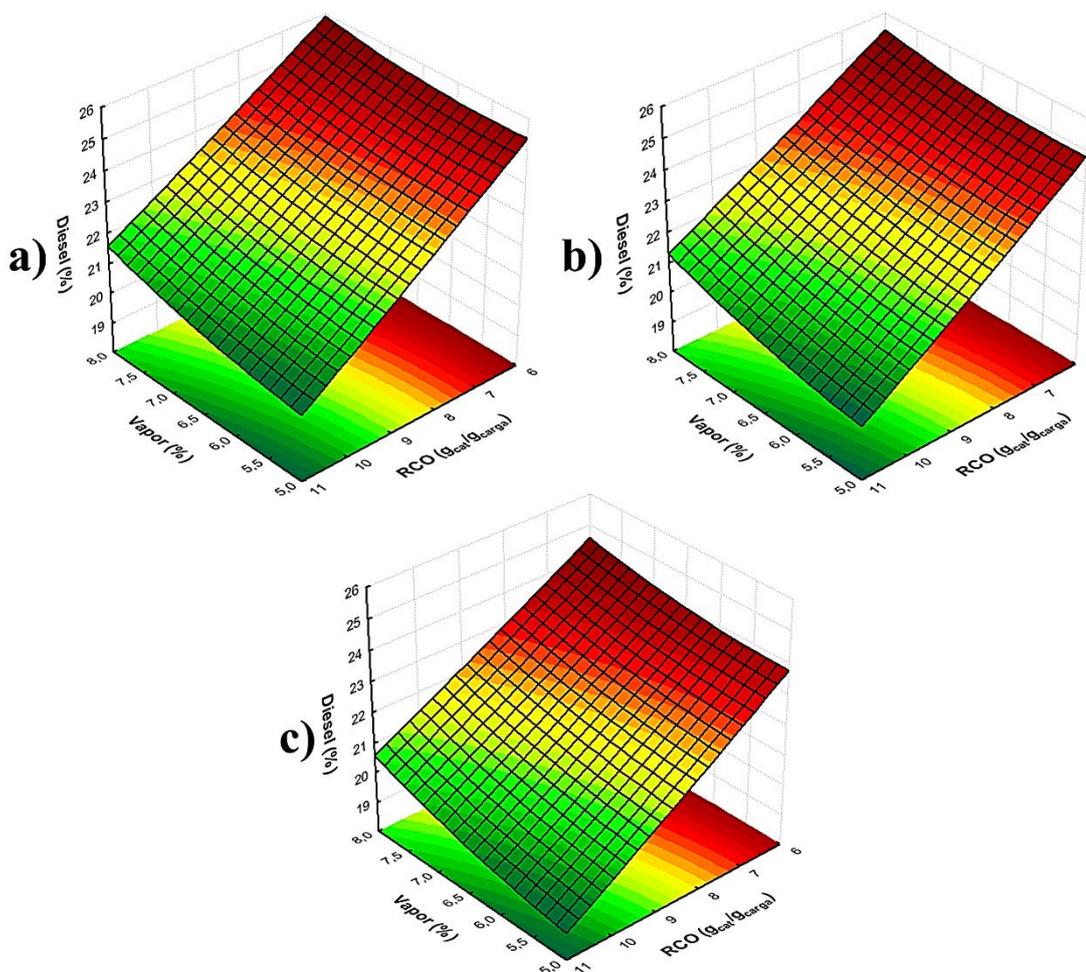


Figura 43 - Rendimento do diesel em função da porcentagem de vapor e relação catalisador/carga à a) 890,15 K, b) 1001,15 K de vapor e c) 1113,15 K.

Na Figura 44 são apresentados os rendimentos de diesel das cargas A e E em função da % de vapor e da RCO, para diferentes temperaturas. Observa-se que o máximo de diesel foi obtido com uma RCO de 11 e uma % de vapor de 8, para ambas as cargas e para todas as temperaturas mostradas. O aumento da temperatura diminuiu o máximo de diesel a ser obtido para ambas as cargas, sendo o aumento de 890 K para 1001 K mais significativo sobre o diesel do que o aumento de 1001 K para 1113 K. Além disso, nota-se que a variação na

temperatura não alterou o perfil de influência das demais variáveis sobre o rendimento do diesel.

O comportamento do diesel em função da RCO e da % de vapor depende da composição da carga. Para a carga A, a quantidade de catalisador depende da % de vapor. Para esta carga, quando foram utilizadas % de vapor superior a 6%, foi necessário uma RCO superior a 9, enquanto para porcentagens de vapor inferiores a 6%, foi necessário uma RCO inferior a 7. Além disso, a variação no rendimento do diesel se mostrou mais sensível à RCO para maiores porcentagens de vapor, ao passo que para a carga E, independente da % de vapor, o máximo de diesel foi obtido para RCO igual a 11. Semelhante à carga A, a variação de rendimento de diesel é menos sensível à RCO para menores % de vapor.

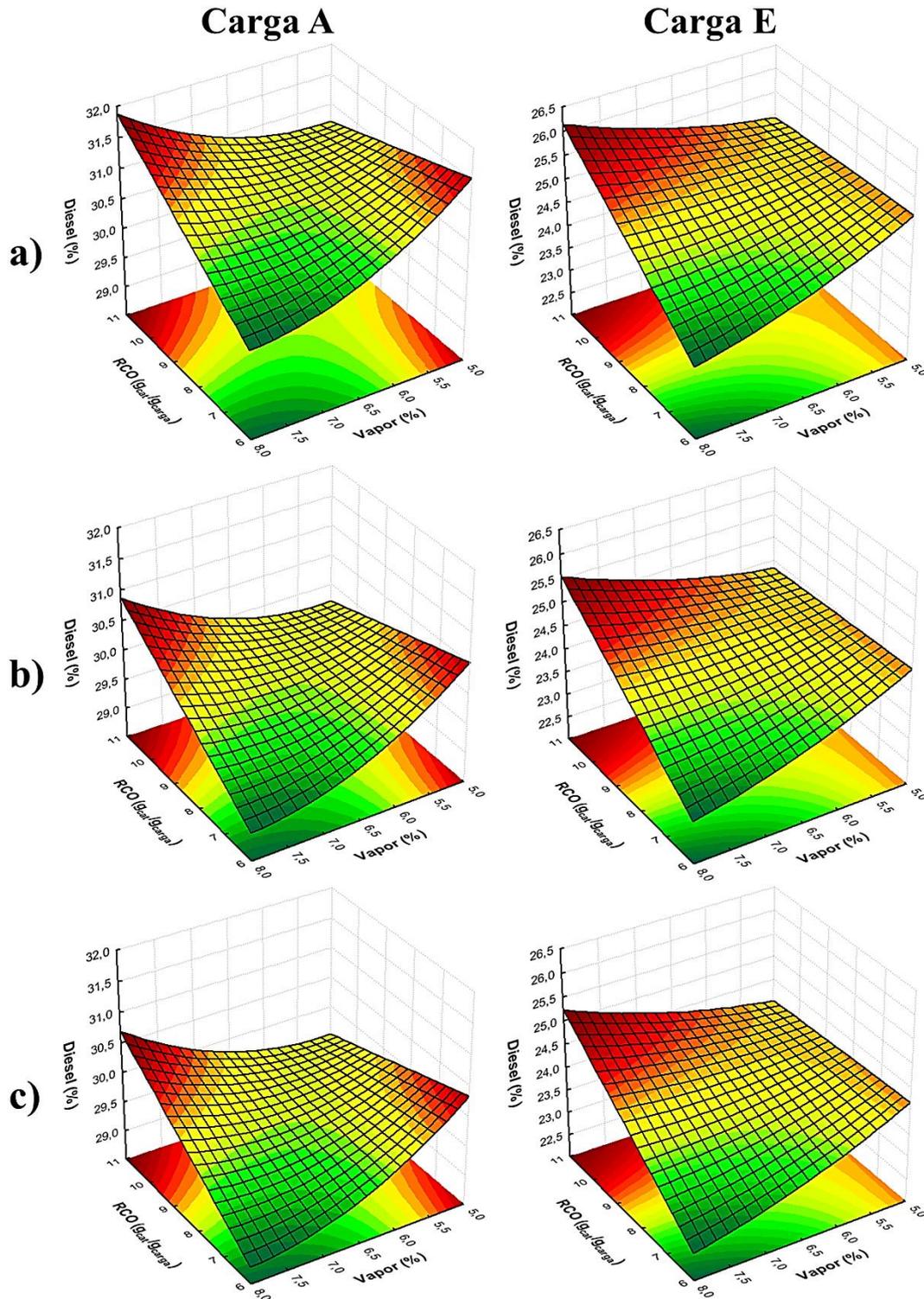


Figura 44 - Rendimento do diesel em função da porcentagem de vapor e relação catalisador/carga à a) 890,15 K, b) 1001,15 K de vapor e c) 1113,15 K.

Na Figura 45 são apresentados os rendimentos de diesel das cargas C e D em função da % de vapor e da RCO, para diferentes temperaturas. O rendimento de diesel, para as duas cargas, diminuiu com o aumento da temperatura. Além disso, para ambas as cargas, a

influência da RCO é mais representativa em menores % de vapor, ao passo que a % de vapor tem maiores efeitos em RCO elevadas. Estas cargas conseguem operar em uma ampla faixa de RCO e % de vapor, sem que com isso haja grandes perdas no rendimento do diesel. Como os comportamentos do rendimento do diesel foram distintos para as cargas C e D, eles são analisados separadamente.

Analisando a carga C, observa-se que as faixas de operação de RCO e % de vapor dependem da temperatura. Na temperatura de 890 K, Figura 45 a), para uma maior produção de diesel, deve-se operar com uma RCO entre 6-6,5 e uma % de vapor entre 5-6. Porém, nota-se que nessa temperatura e faixa de RCO, a porcentagem de vapor não afetou significativamente o rendimento do diesel. Nas temperaturas de 1001 K e 1113 K, Figura 45 b) e c), tem-se uma faixa maior de operação, sendo possível operar com uma RCO entre 6-6,5 e % de vapor entre 5-8 ou uma RCO entre 6-11 e uma % de vapor igual a 8, respectivamente.

Analisando a carga D, observa-se que as faixas de operação de RCO e % de vapor também dependem da temperatura. Na temperatura de 890 K, Figura 45 a), o máximo foi obtido com uma RCO entre 6 – 7 e uma % de vapor entre 5 – 5,5. Contudo, nessa temperatura, nota-se que existe uma ampla faixa de operação na qual é possível operar o riser sem haver perdas significativas no rendimento do diesel. Na Figura 45 b), à temperatura de 1001 K, tem-se a formação de uma região de máximo, que indica a possibilidade de operar com as combinações de RCO e % de vapor que estão em toda esta região. Na temperatura de 1113 K, Figura 45 c), o máximo foi obtido com uma RCO entre 9 – 11 e uma % de vapor entre 7,5 – 8. No entanto, semelhante à discussão para a temperatura de 890 K, nota-se que existe uma ampla faixa de operação na qual é possível operar o riser sem haver perdas significativas no rendimento do diesel.

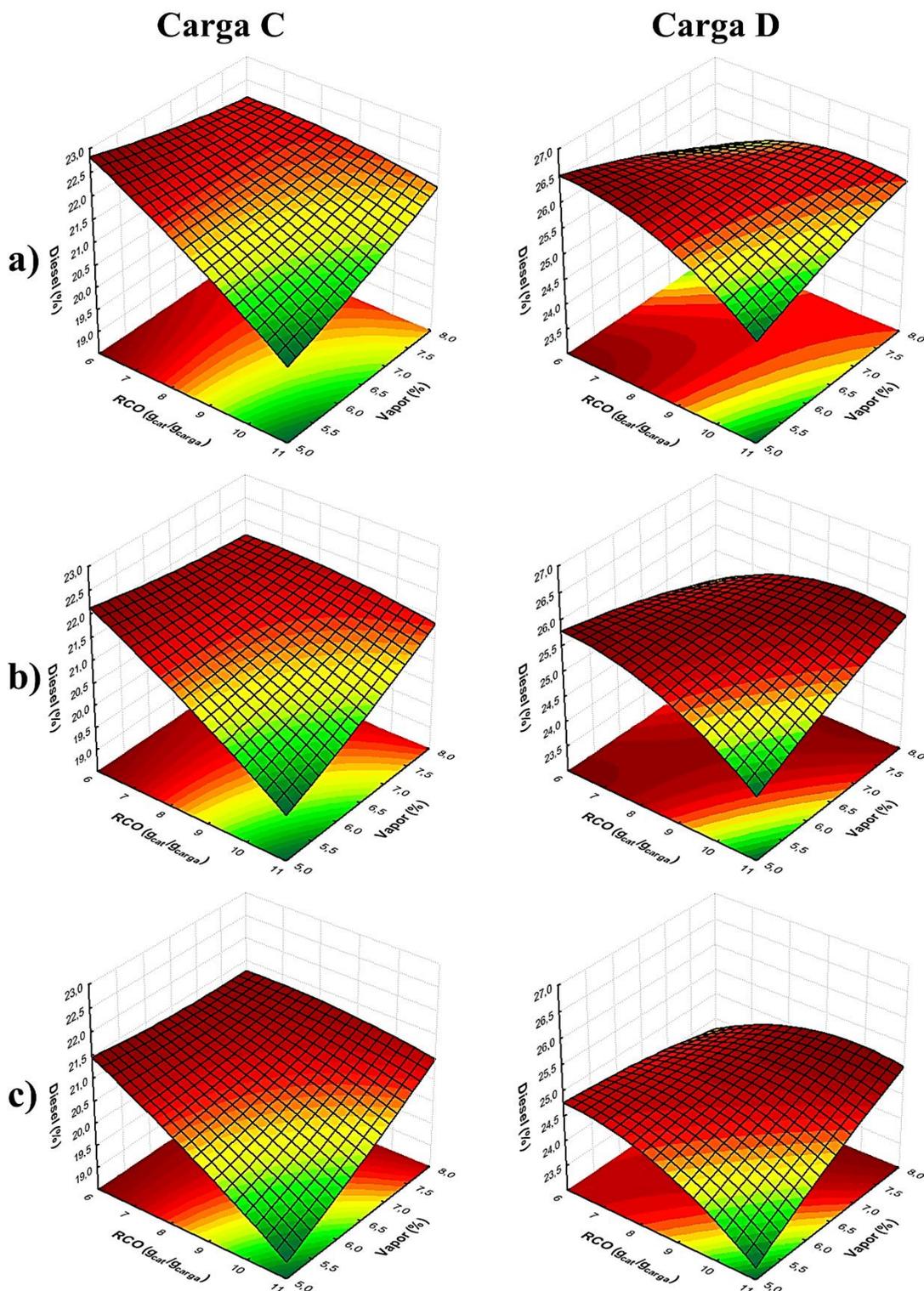


Figura 45 - Rendimento do diesel em função da porcentagem de vapor e relação catalisador/carga à a) 890,15 K, b) 1001,15 K de vapor e c) 1113,15 K.

Na Figura 46 são apresentados os comportamentos do diesel ao longo da altura do riser para as cargas A – E, em diferentes condições de operação (casos C2, C4, C6, C9 e C12). O diesel, assim como a gasolina, é um produto intermediário, e é tanto formado quanto

consumido no processo. Da Figura 46, observa-se que o rendimento de diesel teve um rápido aumento nos primeiros metros após a zona de injeção, sendo que as cargas com maiores porcentagens de saturados e aromáticos, nesta ordem, exigem menores alturas para atingir o máximo de rendimento. Além disso, observa-se que dependendo da carga e da condição operacional, o pico de máximo não foi atingido, é o caso das cargas A e E na condição C12. Semelhante ao observado para a gasolina, não ocorreu *overcracking* do diesel para as cargas com baixas concentrações de saturados em nenhuma das condições mostradas, ou seja, a taxa de produção foi igual ou superior à taxa de consumo. Porém, o rendimento do diesel se mostrou mais sensível à quantidade de saturados na carga, sendo observado o *overcracking* do diesel para a carga D, a qual não apresentou o mesmo fenômeno para a gasolina. As cargas B e C apresentaram *overcracking* do diesel para RCO igual ou superior a 8,5, mesmo para temperaturas menores, sendo o fenômeno mais acentuado para a carga com maior porcentagem de saturados (carga B). Já a carga D apresentou um *overcracking* do diesel menos significativo do que o das cargas B e C, para RCO igual a 11 e temperaturas superiores a 1001 K.

Com exceção da carga E, a condição C12 foi a que apresentou resultado mais próximo, ou até igual, ao máximo rendimento. Esta condição, no entanto, apresentou um rendimento menor nos primeiros metros do riser, quando comparadas às outras condições, para todas as cargas. Para as cargas A e D, a partir de uma altura de aproximadamente 22 m, na condição C12 continuou a haver um crescimento no rendimento de diesel, enquanto nas outras condições o rendimento de diesel se manteve constante a partir dessa altura. Assim, observa-se que no final do riser, na condição C12, o rendimento se aproximou do valor obtido para os demais casos. Para as cargas B e C, entre uma altura de 15 e 25 m, na condição C12, o rendimento continuou a aumentar e depois se tornou constante, enquanto que a partir de 15 m o rendimento diminuiu para as demais condições mostradas.

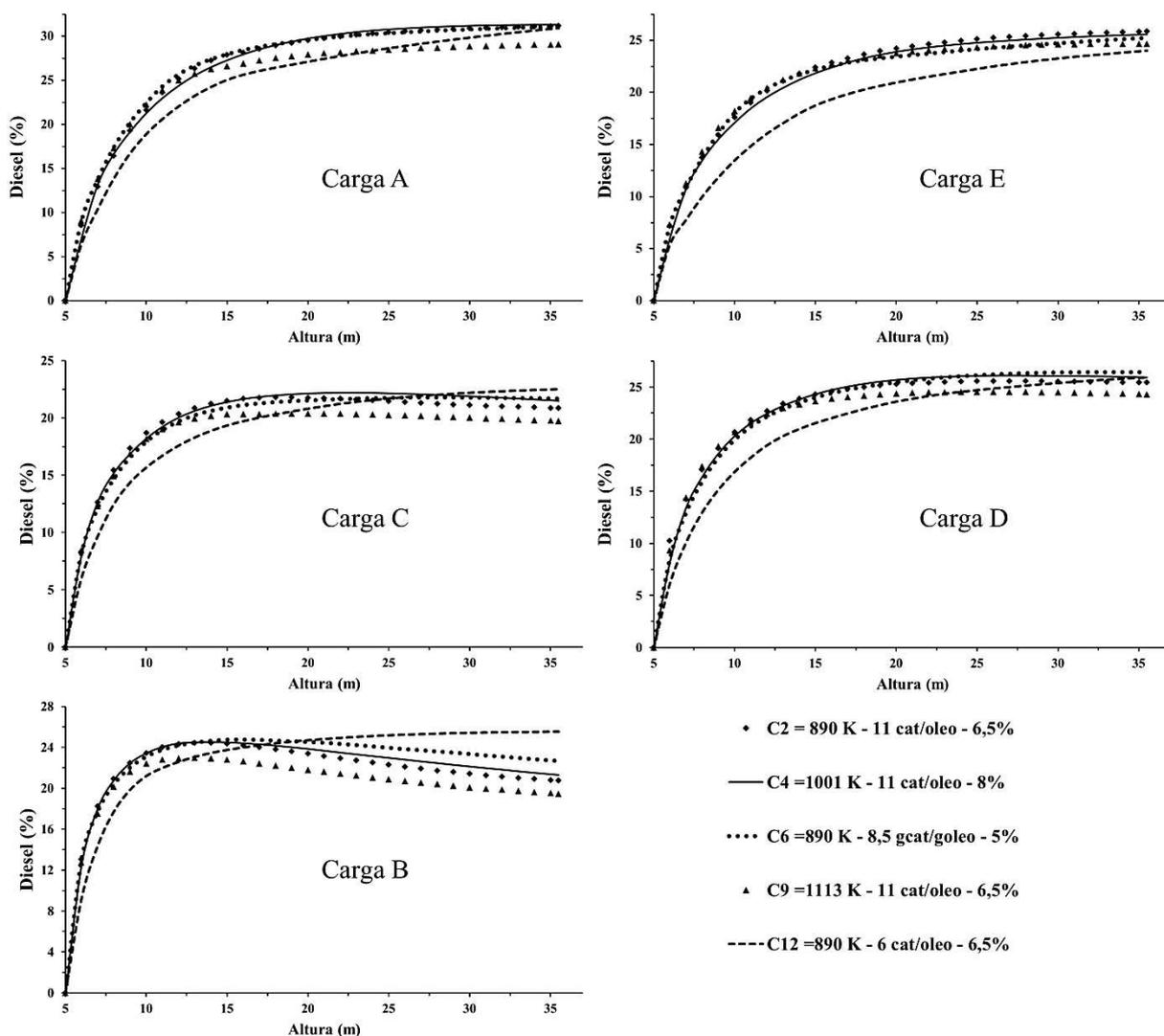


Figura 46 - Rendimento de diesel ao longo da altura para diferentes cargas e condições operacionais.

### 6.5.3 Carga não convertida

Na Tabela 20 são mostrados a porcentagem de carga não convertida para as diferentes composições (A – E) e condições operacionais (casos C1-C13) estudadas. Os dados dessa tabela são apresentados na forma de gráfico na Figura 43. Como esperado, as cargas com maior porcentagem de saturados obtiveram maiores taxas de conversão. Ao analisar as cargas A e E, nas mesmas condições operacionais, nota-se que a maior porcentagem de resinas e asfaltenos na carga E resultou em uma menor taxa de conversão para esta carga. Os menores valores de carga não convertida foram observados para RCO com valores superiores a 8,5 para todas as cargas.

As cargas apresentaram perfis de variação similares em relação às condições utilizadas, sendo que a variação pode ser mais acentuada a depender da carga. Além disso, nota-se que

para determinadas quantidades de catalisador, a variação da temperatura afetou de forma diferente a conversão de cada carga. Comparando-se os casos C11 e C12, por exemplo, observa-se que um aumento de temperatura na condição de menor RCO (igual a 6), diminuiu a conversão para ambas as cargas. Contudo, ao se comparar as condições C2 e C9, nota-se que um aumento de temperatura na condição de RCO igual a 11, diminuiu a conversão para as cargas A e B, à medida que aumentou a conversão para as demais cargas. Comparando-se as condições C6-C10, com RCO igual a 8,5 e menor % de vapor (5%), o aumento da temperatura diminuiu a conversão para as cargas ricas em saturados (cargas B, C e D), com o oposto ocorrendo para as demais cargas. Contudo, analisando as condições C7-C8, com mesmas condições de RCO (8,5), mas com maior % de vapor (8%), o aumento da temperatura aumentou as conversões de todas as cargas, com exceção da carga B, e teve efeito menos significativo da variação da temperatura para as cargas C e D.

Tabela 20 - Valores percentagem de carga não convertida para as diferentes cargas e condições operacionais.

Composição Casos	A	B	C	D	E
C1	17,986	4,34	10,613	11,577	18,721
C2	11,763	2,41	6,422	7,696	12,885
C3	22,18	6,10	14,616	17,195	23,62
C4	11,192	1,62	5,67	7,522	13,581
C5	26,789	8,58	18,87	21,12	28,171
C6	14,363	2,70	7,948	9,715	17,389
C7	20,642	4,79	11,987	14,302	22,28
C8	18,292	5,05	11,824	14,178	20,587
C9	12,334	2,48	6,144	7,177	11,835
C10	13,38	3,42	8,811	10,854	15,602
C11	22,592	8,84	16,213	19,839	27,509
C12	21,768	7,88	15,045	18,12	26,971
C13	8,874	1,41	5,584	5,784	11,065

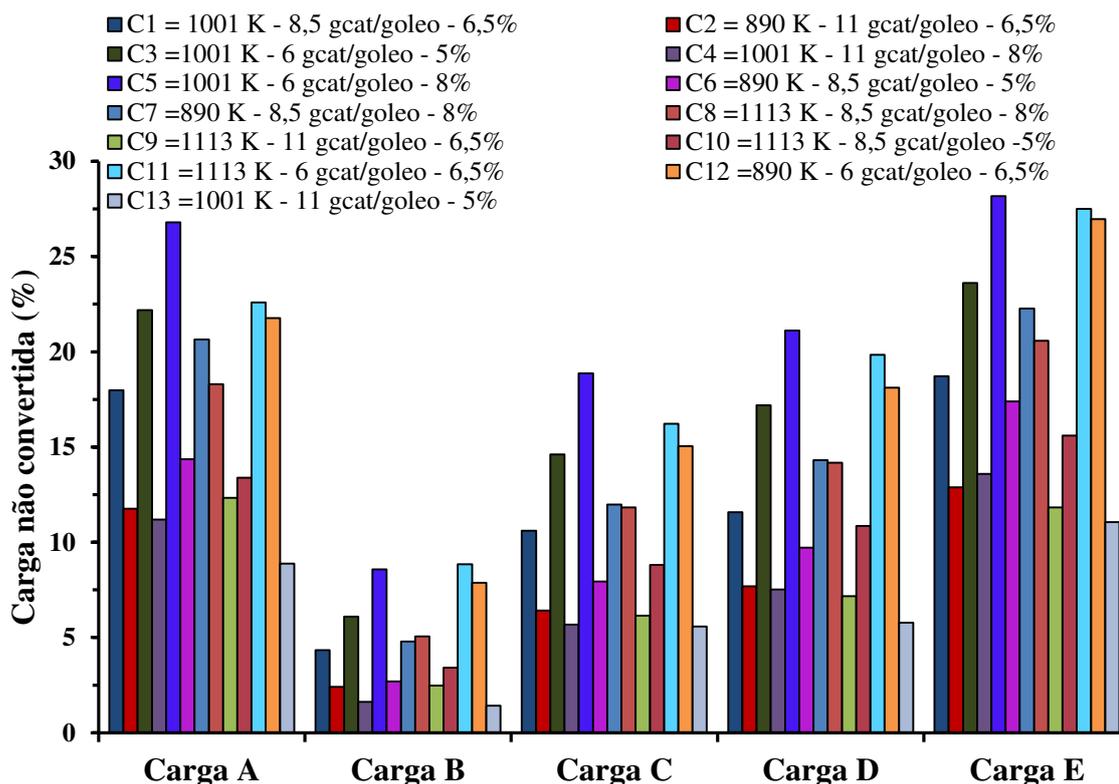


Figura 47 – Porcentagem de carga não convertida para diferentes cargas e condições operacionais.

Na Figura 48 é apresentada a porcentagem de carga não convertida da carga B em função da temperatura e da RCO para diferentes % de vapor. Observa-se que a porcentagem de carga não convertida aumentou com o aumento da % de vapor, sendo o aumento de 5% para 6,5% mais significativo sobre a conversão do que o aumento de 6,5% para 8%. Independente da % de vapor e temperatura, a menor porcentagem de carga não convertida foi obtida para uma RCO igual a 11.

Para a carga B, observa-se que, independente da RCO e % de vapor, a menor conversão foi obtida na maior temperatura (1113 K) testada. O comportamento da conversão da carga em relação à temperatura depende da % de vapor. Na condição de menor % de vapor (5%), a faixa de temperatura para minimizar a porcentagem de carga não convertida está entre 900 – 1010 K, ao passo que na condição de maior % de vapor (8%), a faixa de temperatura está entre 940 – 1040 K.

## Carga B

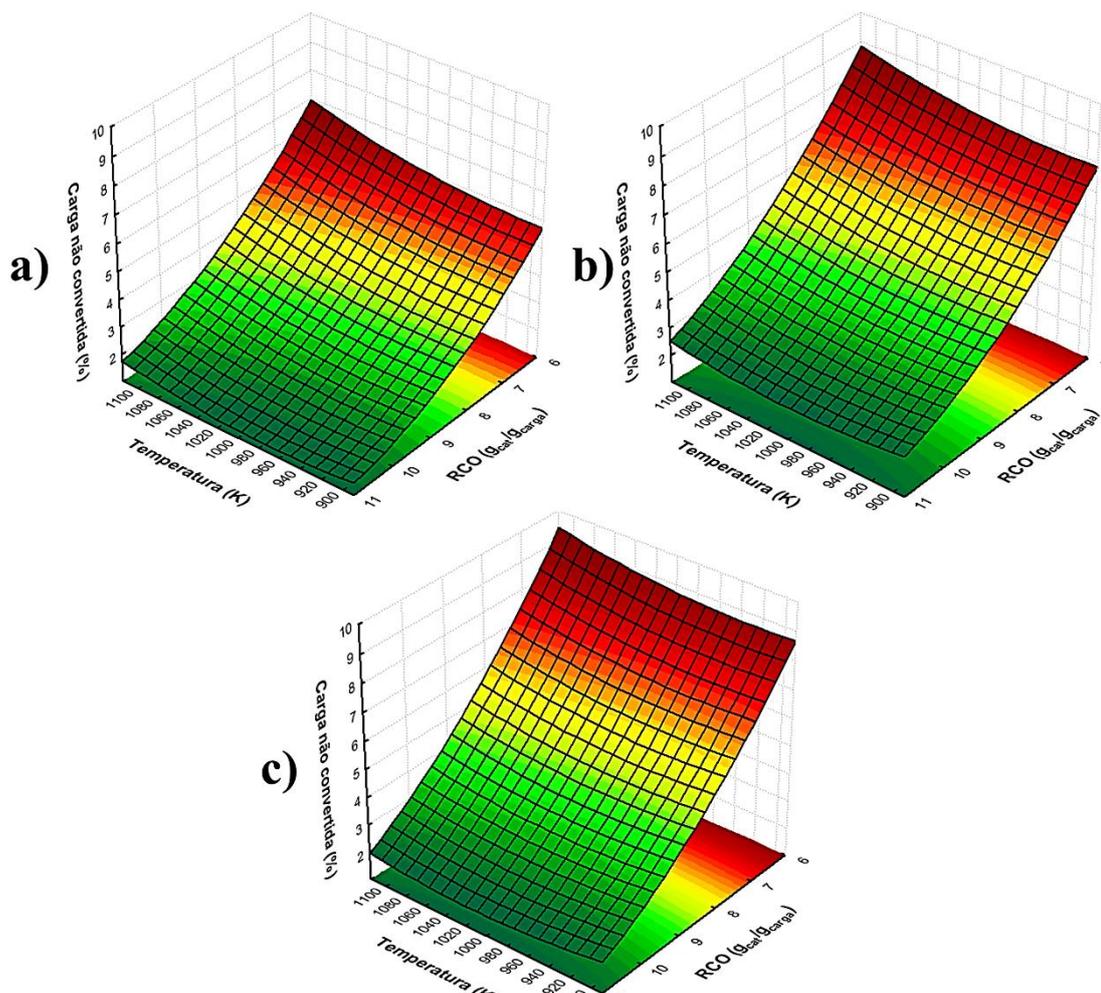


Figura 48 - Carga não convertida em função da temperatura e relação catalisador/carga para a) 5% de vapor, b) 6,5 % de vapor e c) 8% de vapor.

Na Figura 49 é apresentada a porcentagem de carga não convertida das cargas A e E em função da temperatura e da RCO, para diferentes % de vapor. Observa-se que, para ambas as cargas, a conversão da carga diminuiu com o aumento da % de vapor e que, independente da % de vapor e temperatura, a menor porcentagem de carga não convertida foi obtida para uma RCO igual a 11.

O comportamento da conversão da carga em relação à temperatura depende das demais variáveis estudadas e da carga em si. Para a carga A, na condição de menor % de vapor (5%), a temperatura não apresentou efeitos significativos sobre a conversão da carga, enquanto na condição de maior % de vapor (8%), o aumento da temperatura, principalmente a partir de 1000 K, diminuiu a porcentagem de carga não convertida. Já para a carga E, independente da % de vapor (5 – 8%), a conversão aumentou com o aumento da temperatura.

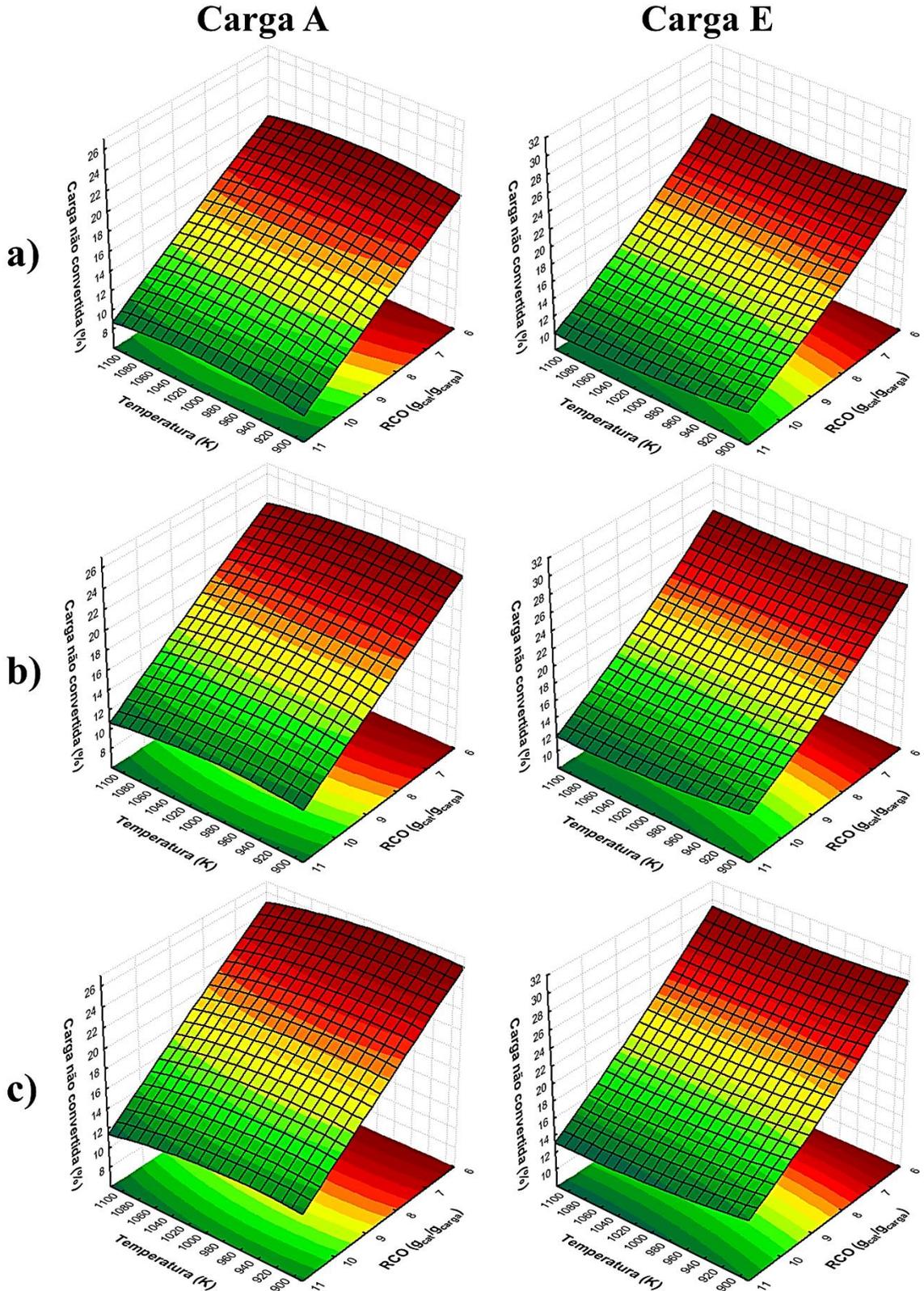


Figura 49 – Carga não convertida em função da temperatura e relação catalisador/carga para a) 5% de vapor, b) 6,5 % de vapor e c) 8% de vapor.

Na Figura 50 é apresentada a porcentagem de carga não convertida das cargas C e D em função da temperatura e da RCO, para diferentes % de vapor. Observa-se que a conversão da carga diminuiu com o aumento da % de vapor, principalmente para a carga D. Além disso, tanto para a carga C quanto para a carga D, a mínima porcentagem de carga não convertida, independente da temperatura e % de vapor, foi obtida para uma RCO igual a 11.

A faixa de temperatura necessária para a máxima conversão depende da carga e das demais condições estudadas. Para ambas as cargas, observa-se que para uma RCO de 6 a conversão da carga diminuiu com o aumento da temperatura, sendo esse efeito mais pronunciado na condição de menor % de vapor, Figura 50 a). Conforme aumenta a RCO, o efeito da temperatura sobre a conversão da carga é modificado e depende da carga. Para a carga C, na condição de RCO de 11 e % de vapor de 5%, observa-se que a temperatura não apresentou efeitos significativos sobre a conversão, à medida que para a carga D, nessas condições, a máxima conversão foi obtida em uma faixa de 960 – 1040 K. Na condição de RCO de 11 e % de vapor de 6,5%, a máxima conversão é obtida em uma faixa de 1080 – 1113 K e 960 – 1113 K para as cargas C e D, respectivamente. Na condição de RCO de 11 e maior % de vapor (8%), para ambas as cargas, a conversão aumentou com o aumento da temperatura.

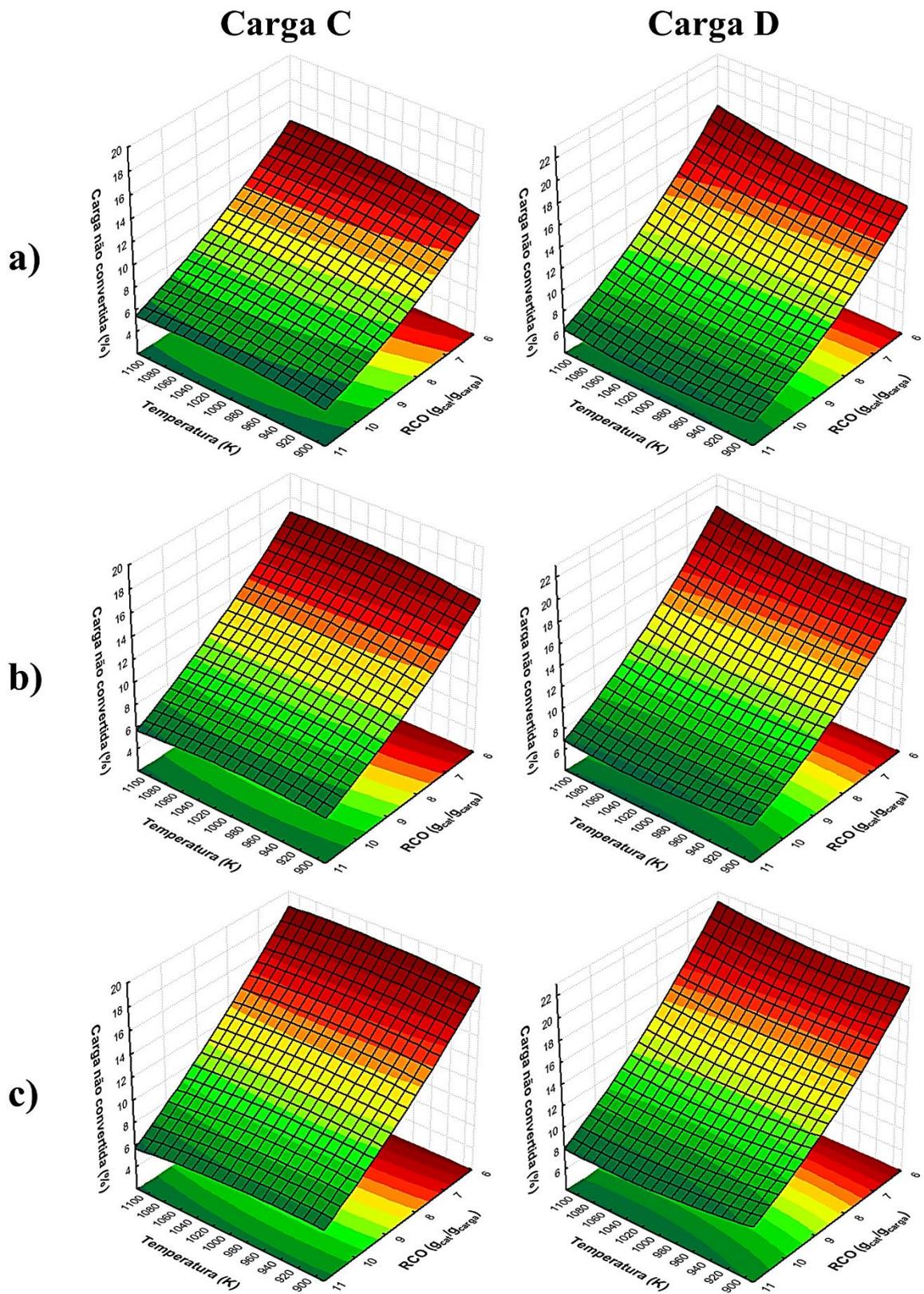


Figura 50 - Carga não convertida em função da temperatura e relação catalisador/carga para a) 5% de vapor, b) 6,5 % de vapor e c) 8% de vapor.

Na Figura 51 são apresentados os comportamentos da conversão da carga ao longo da altura do riser para as Cargas A-E, em diferentes condições de operação (casos C2, C4, C5, C9 e C12). A carga, diferente do diesel e da gasolina, não é formada no processo, mas sim consumida. Da Figura 51, observa-se que, para todas as cargas e todas as condições mostradas, a maior parte da carga foi consumida até uma altura de aproximadamente 17 m (12 m após sua injeção), sendo que as cargas com maiores porcentagens de saturados exibiram maiores taxas de conversão.

Analisando a Figura 51, observa-se que para todas as cargas as maiores porcentagens de carga na saída do riser foram obtidas nas condições C5 e C12, as quais possuem menor quantidade de catalisador do que as demais condições mostradas. Comparando-se essas condições entre si, nota-se que, para as cargas A, C e D, a menor % de vapor da condição C12 foi mais efetiva para o craqueamento da carga do que a maior temperatura da condição C5, ao passo que, para as cargas B e E, apesar de a condição C12 apresentar uma maior conversão inicialmente, ao longo da altura as duas condições apresentaram valores próximos de porcentagem de carga.

Comparando-se então as condições C2, C4 e C9, as quais possuem a maior RCO, observa-se que, inicialmente, a maior taxa de craqueamento foi obtida na condição C9, a qual possui a maior temperatura e valor intermediário de % de vapor, com exceção da carga B, a qual apresentou valores semelhantes de porcentagem de carga em todas essas condições. Para as cargas D e E, esse comportamento se estende ao longo da altura do riser, enquanto para as demais cargas, a condição C4, a qual possui valor de temperatura intermediária e maior de % de vapor, apresentou os menores valores de carga não convertida.

Visto que a carga não é produzida, apenas consumida no processo, era de se esperar que o aumento da temperatura favorecesse sua taxa de consumo. Contudo, observa-se que em alguns casos o aumento de temperatura diminuiu a conversão da carga. Isso ocorre porque o aumento da temperatura também favorece a formação de coque, o que causa a diminuição da atividade do catalisador e, conseqüentemente, reduz a conversão. Na Figura 52 são apresentados os perfis de formação de coque ao longo da altura para alguns dos casos avaliados (casos C2, C6, C9 e C10). Observa-se que, para todas as cargas, ao se comparar casos com mesmos valores de RCO e % de vapor, aqueles com maior temperatura apresentaram maiores porcentagens de coque a partir de uma altura de 12 m.

Assim, ao analisar as Figura 51 e Figura 52 em conjunto, observa-se que a influência da temperatura apresenta uma complexidade ao ser analisada. A temperatura, ao mesmo tempo em que aumenta a constante de cinética, aumenta a formação de coque, o que causa a diminuição da taxa de reação. Para as cargas E e D, apesar do aumento da porcentagem de coque, a conversão da carga foi favorecida pelo aumento de temperatura, enquanto para as demais cargas, a desativação do catalisador pelo aumento do coque foi superior ao aumento da taxa de reação, devido ao aumento da temperatura.

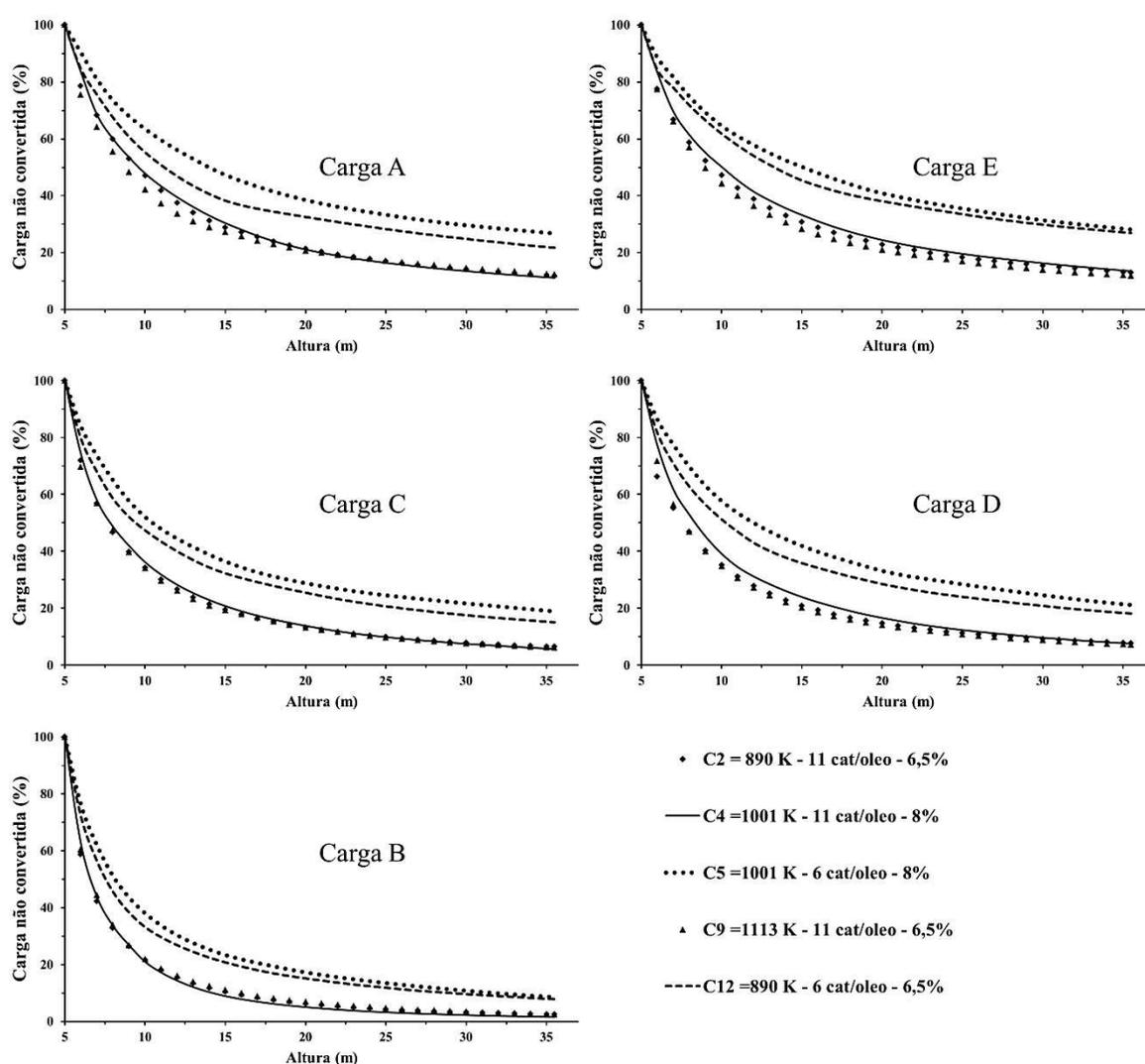


Figura 51 – Porcentagem de carga não convertida ao longo da altura para diferentes cargas e condições operacionais.

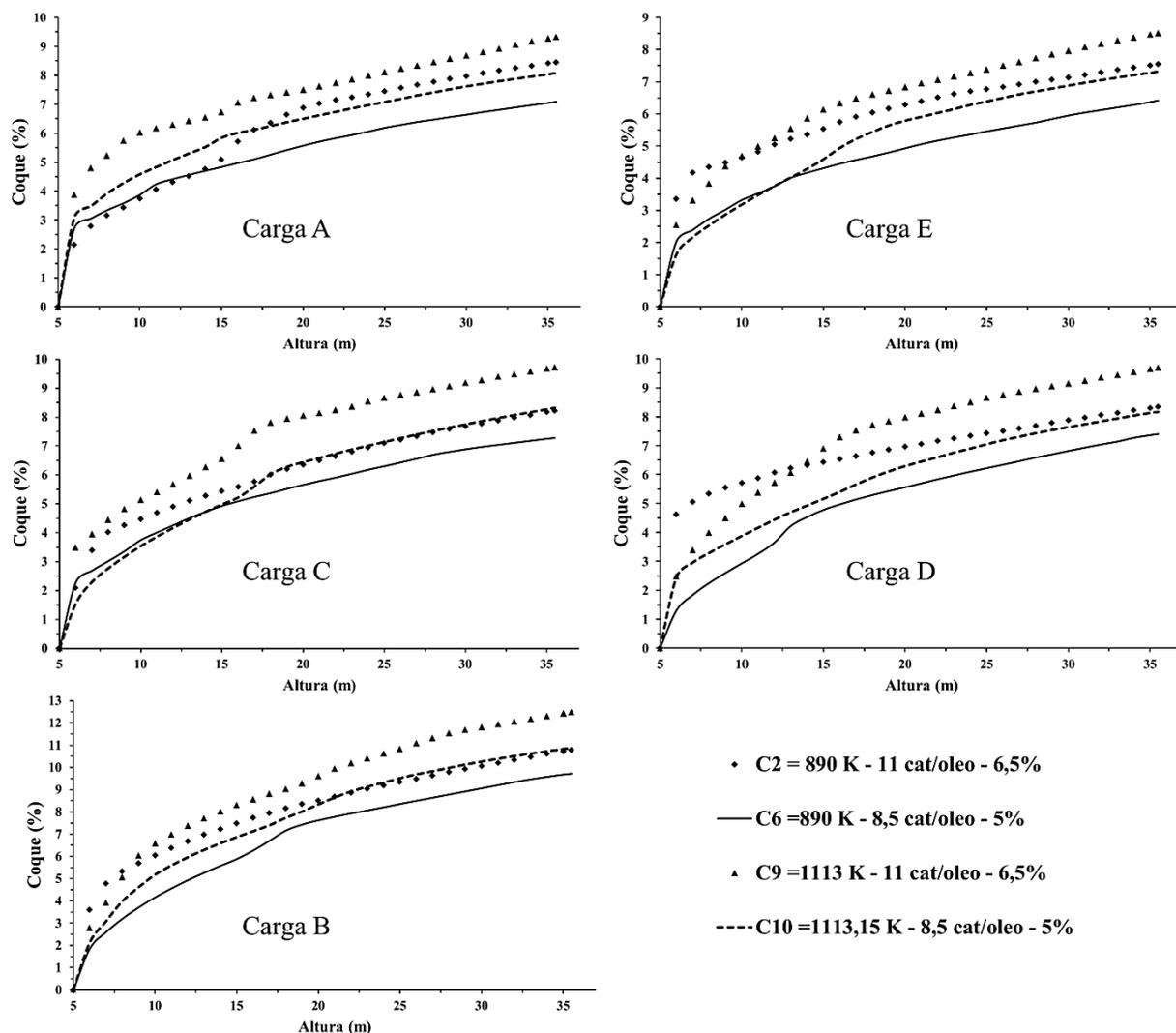


Figura 52 - Rendimento de coque ao longo da altura para diferentes cargas e condições operacionais.

### 6.5.4 Otimização

Na Tabela 21 são mostrados os valores das condições operacionais para se atingir o ótimo para cada produto individualmente, a otimização multivariada para cada carga (OM) e também a otimização multivariada levando em consideração a energia liberada pelo coque no regenerador (OMC). Observa-se que, independente da composição da carga, a máxima conversão é obtida para RCO igual a 11 e % de vapor igual a 5. Quanto maior a quantidade de saturados na carga, maior é a diferença obtida de gasolina na condição de máximo de gasolina e na condição de máxima conversão.

Com exceção da carga C, o máximo rendimento de diesel é obtido com pelo menos um dos parâmetros operacionais com valor que diminua a taxa de reação quando comparado com os valores do máximo de gasolina, ou seja, são utilizados valores menores de temperatura ou

RCO ou valores maiores de % de vapor. Resultado similar é observado quando analisadas as condições operacionais para máxima obtenção de gasolina e máxima conversão. Com exceção da carga A, valores inferiores de RCO ou temperatura ou valores superiores de % de vapor são aplicados para obtenção do máximo rendimento de gasolina, quando comparadas com as condições para obter a máxima conversão.

Da Tabela 21, observa-se que, de modo geral, a diferença entre os valores obtidos na otimização individual de cada produto aumentou em relação à otimização em conjunto, quanto maior a porcentagem de saturados nas cargas. Além disso, nota-se que a carga não convertida e o diesel são os componentes que mais se afastam dos valores ótimos individuais, sendo que, dependendo da carga, essa diferença pode ser mais acentuada para um do que para o outro. Uma vez que as cargas com menores quantidades de saturados apresentaram valores próximo de condições operacionais para a obtenção do ótimo individualmente, os valores encontrados no ótimo em conjunto não se distanciam. Ademais, observa-se que comparando a OMC com a OM, para todos os casos, houve uma diminuição da conversão da carga, sugerindo que na condição OM é produzido excesso de coque, tornando necessário diminuir a conversão no reator. Já ao observar o comportamento do rendimento da gasolina, nota-se que para as cargas A e E, com a menor porcentagem de saturados, e a carga C, com elevada porcentagem de resinas e asfaltenos, houve uma diminuição no rendimento. A carga B, com maior porcentagem de saturados, e a carga D, com valores intermediários de composição, apresentaram um aumento no rendimento da gasolina. Nota-se que, com exceção da carga C, para todas as cargas houve uma diminuição em pelo menos uma das condições operacionais que age no sentido de diminuir a taxa de reação. Por exemplo, as cargas A e E, com baixa quantidade de saturados, em geral necessitam de condições mais severas para obter boa conversão e bom rendimento de gasolina. Os presentes resultados também podem ser corroborados pelas discussões das Figura 41, Figura 46, Figura 51, Figura 52.

Tabela 21 - Valores dos parâmetros operacionais para atingir o ótimo rendimento de gasolina, diesel e conversão individualmente e, valores para se atingir o ótimo dos três..

Composição	Produto	Valores de max/ min individual			Valor Previsto		
		Temp	RCO	% de vapor	Gasolina	Diesel	Gasóleo
<b>A</b>	Gasolina	890,150	11,000	5,000	29,314	30,708	8,654
	Diesel	890,150	11,000	8,000	29,111	31,880	12,722
	Gasóleo	890,150	11,000	5,000	29,314	30,708	8,654
	OM	890,150	10,965	5,000	29,307	30,714	8,735
	OMC	890,150	10,020	5,000	29,128	30,868	10,904
<b>B</b>	Gasolina	890,150	6,000	5,000	42,688	25,279	5,718
	Diesel	890,150	6,000	8,000	42,591	25,950	8,687
	Gasóleo	975,936	11,000	5,000	36,800	19,856	1,246
	OM	890,150	7,263	5,000	41,483	23,963	4,069
	OMC	890,150	6,843	5,000	41,893	24,401	4,575
<b>C</b>	Gasolina	890,150	6,000	5,000	36,983	22,836	12,668
	Diesel	890,150	6,000	5,000	36,983	22,836	12,668
	Gasóleo	890,150	11,000	5,000	35,225	20,192	5,244
	OM	890,150	11,000	8,000	36,810	21,732	6,521
	OMC	967,247	11,000	8,000	36,436	21,452	6,548
<b>D</b>	Gasolina	890,150	8,590	5,000	34,261	26,091	9,798
	Diesel	890,150	6,000	5,000	33,722	26,507	16,016
	Gasóleo	997,912	11,000	5,000	33,345	24,292	5,743
	OM	897,609	11,000	5,525	33,911	25,182	6,538
	OMC	890,150	9,948	5,000	34,113	25,556	7,512
<b>E</b>	Gasolina	1113,150	11,000	8,000	28,903	25,230	13,200
	Diesel	890,150	11,000	8,000	28,557	26,145	14,945
	Gasóleo	1111,390	11,000	5,000	28,444	24,022	9,935
	OM	976,363	11,000	5,000	28,203	24,433	10,620
	OMC	948,000	11,000	5,593	28,193	24,713	11,711

\*OM = Otimização Multiobjetiva

\*OMC = Otimização Multiobjetivo considerando a queima do coque no regenerador

A partir dos rendimentos obtidos para as diferentes cargas e condições operacionais, foram geradas as equações 56 – 58, as quais relacionam a conversão da carga, o rendimento da gasolina e do diesel com as condições operacionais e composição da carga. Na Tabela 22 são apresentados os coeficientes das equações 56 – 58.

*Carga não convertida*

$$\begin{aligned}
&= \beta_1^c x_A + \beta_2^c x_{RA} + \beta_3^c x_S x_A + \beta_4^c x_S x_{RA} + \beta_5^c x_A T + \beta_6^c x_{RA} T + \beta_7^c x_S x_A T \\
&+ \beta_8^c x_S x_{RA} T + \beta_9^c x_A R + \beta_{10}^c x_{RA} R + \beta_{11}^c x_S x_A R + \beta_{12}^c x_S x_{RA} R + \beta_{13}^c x_A V \\
&+ \beta_{14}^c x_S x_{RA} V + \beta_{15}^c x_A T^2 + \beta_{16}^c x_{RA} T^2 + \beta_{17}^c x_S x_A T^2 + \beta_{18}^c x_S x_{RA} T^2 + \beta_{19}^c x_A R^2 \\
&+ \beta_{20}^c x_{RA} R^2 + \beta_{21}^c x_S x_A R^2 + \beta_{22}^c x_S x_{RA} R^2 + \beta_{23}^c x_A V^2 + \beta_{24}^c x_{RA} T R \\
&+ \beta_{25}^c x_S x_{RA} T V + \beta_{26}^c x_S x_{RA} V R
\end{aligned} \tag{56}$$

$$\begin{aligned}
\text{Diesel} &= \beta_1^D x_S + \beta_2^D x_A + \beta_3^D x_S x_A + \beta_4^D x_S x_{RA} + \beta_5^D x_A T + \beta_6^D x_S x_A T + \beta_7^D x_S R + \beta_8^D x_A R \\
&+ \beta_9^D x_S x_A R + \beta_{10}^D x_A V + \beta_{11}^D x_{RA} V + \beta_{12}^D x_S x_{RA} V + \beta_{13}^D x_A T^2 + \beta_{14}^D x_S x_A T^2 \\
&+ \beta_{15}^D x_A R^2 + \beta_{16}^D x_{RA} R^2 + \beta_{17}^D x_S x_A R^2 + \beta_{18}^D x_S V^2 + \beta_{19}^D x_A V^2 + \beta_{20}^D x_S x_A V^2 \\
&+ \beta_{21}^D x_S T V + \beta_{22}^D x_S x_A T V + \beta_{23}^D x_A V R + \beta_{24}^D x_S x_{RA} V R
\end{aligned} \tag{57}$$

$$\begin{aligned}
\text{Gasolina} &= \beta_1^G x_S + \beta_2^G x_A + \beta_3^G x_{RA} + \beta_4^G x_S x_A + \beta_5^G x_S x_{RA} + \beta_6^G x_A T + \beta_7^G x_{RA} T + \beta_8^G x_S x_A T \\
&+ \beta_9^G x_S x_{RA} T + \beta_{10}^G x_S R + \beta_{11}^G x_A R + \beta_{12}^G x_S x_A R + \beta_{13}^G x_S V + \beta_{14}^G x_A V \\
&+ \beta_{15}^G x_S x_{RA} V + \beta_{16}^G x_S T^2 + \beta_{17}^G x_A T^2 + \beta_{18}^G x_{RA} T^2 + \beta_{19}^G x_S x_A T^2 + \beta_{20}^G x_S x_{RA} T^2 \\
&+ \beta_{21}^G x_A R^2 + \beta_{22}^G x_{RA} R^2 + \beta_{23}^G x_S x_A R^2 + \beta_{24}^G x_S V^2 + \beta_{25}^G x_{RA} T R + \beta_{26}^G x_S x_{RA} T R \\
&+ \beta_{27}^G x_S x_{RA} T V + \beta_{28}^G x_A V R + \beta_{29}^G x_S x_{RA} V R
\end{aligned} \tag{58}$$

Em que os termos  $x_S$ ,  $x_A$ ,  $x_{RA}$ ,  $T$ ,  $R$  e  $V$  são a fração mássica de saturados, aromáticos e resinas e asfaltenos na carga, temperatura, RCO e % de vapor.

Tabela 22 - Valores dos coeficientes das equações 56-58.

<b>Coeficientes</b>	<b>Gasolina</b>	<b>Diesel</b>	<b>Carga não convertida</b>
$\beta_1$	68.03873	39.61615	-1071.298
$\beta_2$	450.4532	306.7101	1663.184
$\beta_3$	-418.6885	-445.4069	2284.363
$\beta_4$	-916.3068	24.82598	-3134.816
$\beta_5$	928.5922	-0.434471	1.977803
$\beta_6$	-0.812765	0.7507993	-2.971156
$\beta_7$	0.807819	-3.108095	-4.055639
$\beta_8$	1.671368	-9.703284	5.583573
$\beta_9$	-1.679342	25.67263	25.69768
$\beta_{10}$	-2.30084	-7.215762	-20.73739
$\beta_{11}$	-7.098107	-1.374531	-67.82908
$\beta_{12}$	20.34811	-4.48801	42.99905
$\beta_{13}$	-0.744076	0.000223	7.54581
$\beta_{14}$	-1.900188	-0.000419	31.66849
$\beta_{15}$	-20.62957	0.0685538	-0.001000555
$\beta_{16}$	-6.27E-06	0.4308684	0.001493933

$\beta_{17}$	0.0004136	-1.240568	0.002053958
$\beta_{18}$	-0.000404	0.0857021	-0.002718662
$\beta_{19}$	-0.000849	0.3626499	-1.541045
$\beta_{20}$	0.0008148	-0.60295	1.23414
$\beta_{21}$	0.2782744	-0.000514	3.505332
$\beta_{22}$	-0.142398	0.0062469	-1.706434
$\beta_{23}$	-0.664376	0.3141827	-0.3723535
$\beta_{24}$	0.104698	0.7284196	-0.007373141
$\beta_{25}$	0.0033365	-	-0.01122277
$\beta_{26}$	-0.003105	-	-1.889099
$\beta_{27}$	0.0080088	-	-
$\beta_{28}$	0.1161739	-	-
$\beta_{29}$	1.314691	-	-

Usando os valores das condições ótimas para otimização multiobjetivo da Tabela 21, foram simulados os casos para as cargas B e C, cujos resultados são mostrados na Tabela 23. Observa-se que os resultados previstos pelo modelo apresentam boa estimativa do valor gerado pela simulação.

Tabela 23 - Comparação dos valores previstos pelas equações geradas e os resultados obtidos através da simulação.

Composição	Valor Previsto			Resultado da simulação		
	Gasolina	Diesel	Gasóleo	Gasolina	Diesel	Gasóleo
<b>B</b>	41,483	23,963	4,069	41,42	24,09	4,42
<b>C</b>	37,122	21,957	5,665	37,10	22,02	5,83

## 7. CONCLUSÕES

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a influência das variáveis operacionais sobre a performance do riser de FCC para cargas com diferentes composições. Para tal, foram avaliados aspectos referentes à modelagem física e cinética do processo de craqueamento catalítico das frações pesadas do petróleo, a fim de representar de forma fidedigna o processo de FCC.

No tocante à fluidodinâmica do processo, o desempenho dos modelos de arraste EMMS-Yang, EMMS-Shah e Gidaspow, bem como dos modelos de turbulência k- $\epsilon$ , k- $\omega$  e SSG foram avaliados por comparação dos resultados das simulações com dados experimentais da literatura. No fundo do leito, onde o escoamento é denso, nenhuma combinação de modelo de arraste e turbulência mostrou resultados próximos aos dados experimentais de Parsinen e Zhu (2001). Já no topo do leito, onde o escoamento é diluído, os resultados numéricos apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Os resultados mostraram também que os modelos de arraste afetaram mais a fluidodinâmica do que os modelos de turbulência.

Os modelos de turbulência desempenharam um importante papel sobre a fluidodinâmica, sendo seus efeitos mais pronunciados no perfil radial de velocidade do que sobre o perfil radial de fração de sólidos. Os efeitos dos modelos de turbulência sobre o fluxo variaram entre os modelos de arraste testados. Assim, foi observada uma interação entre os modelos de turbulência e os modelos de arraste, mostrando a necessidade de avaliação conjunta destes para determinação dos modelos a serem utilizados para descrever o escoamento gás-sólido. Para os modelos de arraste EMMS, o modelo de turbulência k- $\epsilon$  apresentou as menores diferenças entre os dados experimentais e os resultados numéricos, enquanto para o modelo de Gidaspow, o modelo SSG apresentou as menores diferenças.

Dentre os modelos testados, o modelo de arraste EMMS-Yang foi o modelo que predisse perfis radiais de sólido e velocidade mais próximos aos dados experimentais. O modelo de Gidaspow apresentou resultados mais satisfatórios do que o modelo EMMS-Shah. Assim, foi possível concluir que a substituição de modelos de arraste convencionais por modelos baseados em EMMS não garante necessariamente resultados com maior acurácia.

Os modelos de arraste e turbulência afetaram também o perfil de produtos na saída do riser, sendo os modelos de arraste responsáveis pelos maiores desvios. Os efeitos dos modelos

de arraste e turbulência sobre o rendimento dos produtos mostraram-se dependentes das condições operacionais, principalmente os efeitos da turbulência. Assim, os resultados sobre o estudo da fluidodinâmica do processo salientam a importância sobre os estudos dos modelos de arraste e turbulência, uma vez que estes modelos influenciam diretamente no rendimento das reações.

Uma das contribuições desta tese foi a implementação de um modelo para a formação do coque na fase sólida. Apesar deste fenômeno ocorrer no processo real, a maior parte dos trabalhos realizados considera a formação do coque na fase gasosa. Assim, a fim de verificar a importância do uso dessa abordagem, foram testadas as duas abordagens e comparados os resultados com os dados experimentais. Além disso, a partir de dados simulados, foi proposto um modelo de desativação em função do teor de coque para substituir o modelo de desativação em função do tempo de residência.

Os resultados mostraram que a abordagem dada ao coque desempenha um importante papel na distribuição radial do fluxo de coque e, conseqüentemente, na distribuição radial da porcentagem de coque no catalisador. Os resultados indicaram que a abordagem dada ao coque tem influência significativa sobre o perfil de produtos quando é utilizado um modelo de desativação do catalisador em função do teor de coque nas simulações, enquanto não foram observados efeitos significativos nas simulações com desativação em função do tempo de residência do catalisador.

O estudo dos modelos de desativação mostrou que o modelo em função do teor de coque apresentou um comportamento da atividade catalítica ao longo da altura mais próximo do esperado na realidade, o qual apresenta uma redução na taxa de desativação ao longo da altura, uma vez que a taxa de produção de coque diminui. Já o modelo de desativação em função do tempo de residência apresenta um aumento constante na taxa de desativação. Assim, em estudos nos quais o tempo de residência é suficientemente longo, o modelo de desativação baseado no tempo de residência do catalisador pode apresentar uma redução exacerbada da atividade do catalisador.

A partir da determinação dos modelos a serem aplicados, foi realizada uma análise de sensibilidade dos principais produtos do riser de FCC, gasolina, diesel e carga não convertida. Foram testadas diferentes condições operacionais e composições de carga. As variáveis operacionais mostraram-se dependentes umas das outras, mostrando que se faz necessário o

estudo em conjunto destas para melhor determinação de sua influência. Foi possível então, obter meta modelos, os quais relacionam a porcentagem de carga não convertida e rendimento de diesel e gasolina com as condições operacionais e composição da carga. A partir dos meta modelos e da utilização de métodos de otimização multiobjetiva foi possível determinar as condições operacionais que propiciaram o melhor rendimento dos produtos de interesse, que neste caso foram a conversão da carga, diesel e gasolina, para cada tipo de carga.

### **7.1 Sugestões para trabalhos futuros**

- Considerar os efeitos da evaporação da carga na otimização das condições operacionais;
- Estudar parâmetros fluidodinâmicos, tais como força de arraste e viscosidade turbulenta, a fim de representar melhor a região de fundo do leito fluidizado;
- Gerar meta modelos, a partir de simulações utilizando modelo cinético baseado em lump contínuo;
- Estudar a influência da geometria do riser na distribuição do catalisador e no rendimento do riser de FCC utilizando modelo de desativação do catalisador baseado na porcentagem de coque e simulando o coque formado no catalisador;
- Simular o riser utilizando catalisador com diferentes diâmetros de partícula.

## 8. REFERÊNCIAS

ABADIE, E. Craqueamento Catalítico, PETROBRÁS, SeREC/CEN-SUD, 1997.

AGRAWAL, K., LOEZOS, P. N., SYAMLAL, M., SUNDARESAN, S. The role of meso-scale structures in rapid gas solid flows. *J. Fluid Mech.*, v. 445, p. 151-185, 2001.

ALVAREZ-CASTRO, H.C. Análise de variáveis de processo via CFD visando aperfeiçoamento de performance em riser de FCC. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2014.

ALVAREZ-CASTRO, H.C., MATOS E.M, MORI M, MARTIGNONI, W; OCONE, R.W Analysis of Process Variables via CFD to Evaluate the Performance of a FCC Riser. *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2015, Article ID 259603, 13 pages 2015.

AHMAD H, H. Energy companies use ANSYS software to design equipment and develop new technologies across the entire oil and gas supply chain. In *I.ANSYS, Energy and Process Industries*, p. 1-135. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2012.

ANSYS-CFX (2012). "CFX 14.0 Users Guide. ANSYS." Inc, software documentation.

ARASTOPOUR, H., PAKDEL, P., ADEWUMI, M. Hydrodynamic analysis of dilute gas-solids flow in vertical pipe. *Powder Technology*, v.62, p.163-170, 1990.

ARIS, R., *Reactions in continuous mixtures*, American Institute of Chemical Engineers. *AIChE Journal*, v. 35, p.539–548, 1989.

ARMELLINI, V.A.D. Estudo computacional da influência dos bicos injetores e internos em risers industriais de FCC. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2015.

BAI, D. R., JIN, Y., YU, Z. Q., ZHU, J. X. The axial distribution of the cross-sectionally averaged voidage in fast fluidized beds. *Powder Technology*, n. 71, p. 51-58, 1992.

BARBOSA, A.C. Simulação de Reações de craqueamento catalítico e térmico em um riser industrial. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

BEHJAT, Y.; SHAHHOSSEINI, S.; MARVAST, M.A. Modeling gas oil spray coalescence and vaporization in gas solid riser reactor. *Int. Comm. in Heat and Mass Transfer*, v.37, p.935-943, 2010.

BEIRNAERT, H.C., VERMEULEN, R., FROMENT, G.F. A recycle electrobalance reactor for study of catalyst deactivation by coke formation. *Catalyst Deactivation*, v.88, p.97-112, 1994.

BOUSSINESQ, J. (1877). "Théorie de l'écoulement tourbillant (Theories of swirling flow), *Mém. prés. par div. savants à l'Acad.*" *Sci. Paris* 23.

CASTILHO, G.J. Determinação experimental das distribuições radial e axial de concentração de sólidos em uma seção riser utilizando sonda de fibras ópticas. *Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas*, 2007.

CERQUEIRA, H. S.; BISCAIA Jr, E. C.; AGUIAR, E. F. S., Mathematical modeling of deactivation by coke formation in the cracking of gasoil, *Catalyst Deactivation*, v.111, p. 303-310, 1997.

CHAN, C. W., BREMS, A., MAHMOUDI, S., BAEYENS, J., SEVILLE, J., PARKER, D., LEADBEATER, T., GARGIULI, J. PEPT study of particle motion for different riser exit geometries. *Particuology*, v. 8, p. 623-630, 2010.

CHANG, J.; MENG, F.; WANG, L.; ZHANG, K.; CHEN, H.; YANG, Y. CFD investigation of hydrodynamics, heat transfer and cracking reaction in a heavy oil riser with bottom airlift loop mixer. *Chemical Engineering Science*, v.78, p. 128-143, 2012.

CHEN, L., AND WEINSTEIN, H. Shape and extent of the void formed by a horizontal jet in a fluidized bed. *AIChE Journal*, v.39, No. 12, p.1901-1909, 1993.

CHEN, S., FAN, Y. YAN, Z., WEI, W., LU, C. CFD simulation of gas-solid two phase flow and mixing in a FCC riser with feedstock injection. *Powder technology*, v.287, p.29-42, 2016.

CROWE, C. *Multiphase Flow Handbook*. CRC Press, p.1128, 2006.

DI FELICE, R. The voidage functions for fluid-particle interaction system. *International Journal of Multiphase Flow*, v.20, p.153-159, 1994.

DU, W., BAO, X., XU, J., WEI, W. Computational fluid dynamics (CFD) modeling of spouted bed: Assessment of drag coefficient correlations. *Chemical Engineering Science*, v.61, p.1401-1420, 2006.

ERTHAL, P.H. Modelagem e simulação dinâmica de um conversor de craqueamento catalítico. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, 2003.

FAHIM, M. A., T. A. ALSAHHAF AND A. ELKILANI. Chapter 8 - Fluidised Catalytic Cracking. *Fundamentals of Petroleum Refining*. Amsterdam, Elsevier: 199-235, 2010.

FAISCA, A.T. A influência da geometria de saída na erosão em risers de FCC: Um estudo com CFD. Dissertação de mestrado – UFRJ, 2013.

FENG, W., E. VYNCKIER and G. F. FROMENT Single event kinetics of catalytic cracking. *Industrial & engineering chemistry research*, v.32, p. 2997-3005, 1993.

FLOREZ, L.M.R. Comparación de los modelos de turbulencia  $k - \epsilon$ ,  $k - \omega$  y SSG em ef flujo gas-sólido de um reactor riser. Trabajo de grado – Universidad Industrial Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Escuela de Ingenierías química, 2014.

FROMENT, G.F. Kinetic modeling of hydrocarbon processing and the effect of catalyst deactivation by coke formation. *Catalysis Review*, v.50, p.1-18, 2008.

FROMENT, G.F., MEYER, J.DE, DEROUANT, E.G. Deactivation of zeolite catalysis by coke, *Journal of Catalysis*, 124, p.391-400, 1990.

FUSHENG, O.U., QIHONG, X., HUI, N. A kinetic model for flexible dual-riser fluid catalytic cracking process. *Petroleum Science and Technology*, v.33, p. 614-621, 2015.

GAO, J., XU, C., LIN, S., YANG, G. Advanced model for turbulence gas-solid flow and reaction in FCC riser reactors. *AIChE*, v.45, n.5, p.1095-1113, 1999.

GEORG, I.C. Modelagem e simulação numérica tridimensional transiente do escoamento gás-sólido em um reator de craqueamento catalítico em leito fluidizado. Tese de doutorado- Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

GIBILARO, L. G. (2001). Fluidization Dynamics. Oxford, Butterworth-Heinemann.

GIDASPOW, D. Multiphase flow and fluidization: Continuum and kinetic theory descriptions. Academic Press, San Diego, 1994.

GRACE, J.R., High- Velocity Fluidized Bed Reactors. Chemical Engineering Science, v.45, p.1953-1966, 1990.

GUISNET, M., RIBEIRO, F.R. Chapter 9 – Deactivation and regeneration of zeolite catalysts. Catalytic Science series – v. 9, p.151-169, 2011.

HARRIS, A. T., DAVIDSON, J. F., THORPE, R. B. The prediction of particle cluster properties in the near wall region of a vertical riser (200157). Powder Technology, v. 127, p. 128-143, 2002.

HARRIS, A. T., DAVIDSON, J. F., THORPE, R. B. Influence of exit geometry in circulating fluidized bed risers. AIChE Journal, v. 49, No. 1, p. 52-64, 2003.

HILL, R.J., KOCK, D.L., LADD, J.C. Moderate Reynolds number flows in ordered and random arrays of spheres. Journal of Fluid Mechanics, v.448, p.243-278, 2001.

JACOB, S.M.; GROSS, B.; WEEKMAN, V.M. A lumping and reaction scheme for catalytic cracking. AIChE Journal, v.22, p. 701-703, 1976.

JUAREZ, J.A., ISUNZA, F.L., RODRIGUEZ, E.A., MAYORGA, J.C.M., “A Strategy for Kinetic Parameter Estimation in the Fluid Catalytic Cracking Process”, Ind. Eng. Chem.Res., v. 36, n. 12, p. 5170- 5174,1997.

KRAEMER, D.W., LAROCCA, M., DE LASA, H.I, “Deactivation of Cracking Catalysts in Short Contact Time Reactors: Alternative Models”. Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 45, p. 2447-2552, 1990.

LI, J.; FAN, Y.P.; LU, C.X.; LUO, Z.H. Numerical simulation of influence of feed injection on hydrodynamic behavior and catalytic cracking reactions in a FCC riser under reactive conditions. Ind. Eng. Chem. Re, v. 52, p. 11084-11098, 2013.

LIM, K. S., ZHU, J. X., GRACE, J. R. Hydrodynamics of Gas-Solid Fluidization. International Journal of Multiphase Flow, vol. 21 (supplement), p. 141-193, 1995.

LI, J., KWAIK, W. Particle fluid two phase flow the energy minimization multi-scale model. Metallurgy Industry Press, Beijing, 1994.

LOHA, C., CHATTOPADHYAY, H., CHATTERJEE, P.K. Assessment of drag models in simulating bubbling fluidized bed hydrodynamics. *Chemical Engineering Science*, v.75, p.400-407, 2012.

LOPES, G.C; ROSA, L.M.; MORI, M.; NUNHEZ, J.R; MARTIGNONI, W.P. Three-Dimensional Modeling of Fluid Catalytic Cracking Industrial Riser Flow and Reactions. *Computers and Chemical Engineering*, v.35, p.2159-2168, 2011.

LOPES, G.C. Estudo computacional da dinâmica do escoamento reativo em risers industriais de FCC. Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012.

LUNA, C.M.R. Estudo numérico de modelos de arraste e do coeficiente de restituição no escoamento gás-sólido em leito-fluidizado. Tese de doutorado – UNESP, 2013.

MARIN, G.B., FROMENT, G.F. Reforming of C<sub>6</sub> hydrocarbons on a Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Chemical Engineering Science*, vol. 23, No. 5, p.759-773, 1982.

MCKEEN, T., PLUGSLEY, T. Simulation and experimental validation of a freely bubbling bed of FCC catalyst. *Powder Technology*, v.129, p.139-152, 2003.

MILLER, A., E D. GIDASPOW. *Dense, Vertical Gas-Solid Flow in a Pipe*, *AIChE Journal*. v.38, p.180-1815, 1992.

NAYAK, A.V., JOSHI, S.L., RANADE, V.V. Modeling of vaporization and cracking of liquid oil injected in a gas-solid riser. *Chemical Engineering Science*, v.60, p.6049-6066, 2005.

PÄRSSINEN, J. H., ZHU, J. X. Axial and Radial Solids Distribution in a Long and High-Flux CFB Riser. *AIChE Journal*, vol. 47, n. 10, p. 2197-2205, 2001.

PELISSARI, D.C. Estudo da influência dos bicos injetores sobre o escoamento gás-sólido e as reações em um riser de FCC via CFD. Dissertação de mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2015.

PITAUULT, I.; NEVICATO, D.; FORISSIER, M.; BERNARD, J. Kinetic model based on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil. *Chemical Engineering Science*, v.49, p.4249-4262, 1994.

ROPELATO, K., OLIVERIRA, A.G, SILVA, G.P., GERALDELLI, W. O crescimento do uso de fluidodinâmica computacional (CFD) nas tecnologias de destilação, FCC e coqueamento retardado na engenharia básica de abastecimento da Petrobras. *Petro & Química*, nº 343, p. 22-26, 2012.

SADEGHBEIGI, R. Chapter 11 - Process and Mechanical Design Guidelines for FCC Equipment, in: *Fluid Catalytic Cracking Handbook (Third Edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2012, pp. 223-240.

SANT'ANNA, M.C.S., SARMENTO, S.M., SILVA, G.F., MEDRONHO, R.A., LUCENA, S. Escolha do modelo de turbulência para um leito fluidizado. *Scientia Plena*, v.11, n.10, p.1-11, 2015.

SHAH, S., MYÖHÄNEN, K., KALLIO, S., HYPPÄNEN, T. CFD simulations of gas-solid flow in an industrial-scale circulating fluidized bed furnace using subgrid-scale drag models. *Particuology*, v. 18, p. 66-75, 2015.

SOCCOL, R.J. CFD aplicado a hidroconversão de frações pesadas de petróleo. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2016.

SOUZA, J.A. Simulação numérica e otimização termodinâmica de riser de craqueamento catalítico em leito fluidizado para a máxima produção de combustíveis. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná, 2004.

SUNDARESAN, S. Hydrodynamics of multiphase flow reactors: current status and challenges. *AIChE Journal*, v.46, n.6, p. 1102-1105, 2000.

SYAMLAL, M., O'BRIEN, T. J. Derivation of drag coefficient from velocity-voidage correlations. U.S. department of Energy, Office of Fossil Energy, 1987.

SYAMLAL, M., O'BRIEN, T. J. Computer simulation of bubbles in fluidized bed. *AIChE Symposium*, v.85, p.22-31, 1989.

TAGHIPOR, F., NAOKO, E., WONG, C. experimental and computational study of gas-solid fluidized bed hydrodynamics. *Chemical Engineering science*, v.60, p.6857-6867, 2005.

TAKATSUKA, T., SATO, S., MORIMOTO, Y.,HASHIMOTO, H. A reaction model for fluidized-bed catalytic cracking of residual oil. *International Chemical Engineering*. v.24, n.1, p.107-116,1987.

THEOLOGOS, K.N.; NIKOU, I.D; LYGEROS, A.I; MARKATOS, N.C. Simulated and Design of Fluid Catalytic Cracking Riser-type Reactors. *Computers Chemical Engineering*, v.20, p.757-762, 1997.

VEJAHATI, F., MAHINPEY, N., ELLIS, N., NIKKO, M.B. CFD simulation of gas-solid bubbling fluidized bed: A new method for adjusting drag law. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.87, p.19-30, 2009.

VERGEL, J.L.G. Estudo da influência da malha computacional, modelo de turbulência e aspectos numéricos da modelagem CFD em impelidores PBT usando malhas não-estruturadas. Dissertação de mestrado – UNICAMP, 2006.

VOGT, E.T.C.,WECKHUUSEN, B.M. Fluid catalitic cracking: Recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chemical Society Reviews*, v. 44, p. 7342-7370, 2015.

WANG, C. High-density gas-solids circulating fluidized bed riser and downer reactors. Tese de doutorado – The University os Western Ontario, Graduate Program in Chemical and Biochemical Engineering, Ontorio, Canada, 2013.

WANG, X., LIAO, L., FAN, B., JIANG, F., XU, X., WANG, S., XIAO, Y. Experimental validation of the gas-solid ow in the CFB riser. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 927-933, 2010.

WEN, C.Y.; YU, Y.H., A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. *AIChE Journal*, v.12, p.610-612, 1966.

WEEKMAN, V.W.JR.; NACE, D. M. Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving and fluid bed recators. *AIChE Journal*, v.16, p. 397-404, 1970.

WU,C., CHENG, Y., DING, Y., JIN, Y. CFD-DEM simulation of gas-solid reacting flows in fluid catalytic cracking (FCC) process. *Chemical Engineering Science*, v.65, p.542-549, 2010.

WU<sup>a</sup>, X., JIANG, F. XU, X., XIAO, Y. CFD simulation of smooth and T-abrupt exits in circulating fluidized bed riser. *Particology*, n.8, p. 343-350, 2010.

WU<sup>b</sup>, F.Y., WENG, H., LUO, S., Study on lumped kinetic model for FDFCC I. Establishment of model. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, no. 2, p. 45-52, 2008.

XIONG, K., LU, C., WANG, Z., GAO, X. Quantitative correlations of cracking performance with physiochemical properties of FCC catalysts by novel lump kinetic modelling method. *Fuel*, v.161, p.113-119, 2015.

YANG, N., WANG, W., GE, W., LI, J. CFD simulations of concurrent up gas solid flow in CFB structure dependent drag coefficient. *Chemical Engineering Journal*, v.96, p.71-80, 2003.

YANG, Q., BERROUK, A.S., DU, Y., ZHAO, H., YANG, C., RAKIB, M.A., MOHAMED, A., TAHER, A. CFD investigation of hydrodynamics, heat transfer and cracking reactions in a large-scale fluidized catalytic cracking riser. *Applied Mathematical Modelling*, v.0, p.1-20, 2016.

YEN, L., WRENCH, R., AND ONG, A. Reaction Kinetic Correlation for Predicting Coke Yield in Fluid Catalytic Cracking. Presented at the Katalistisks' 8th Annual Fluid Catalytic, 1988.

ZHANG, W., TUNG, Y., JOHNSON, F. Radial voidage profiles in fast fluidized beds of different diameters. *Chemical Engineering Science*, v. 46, p. 3045-3052, 1991.

ZHU, J., YAN, A., and Ball, J (2005), Scale-up effect of riser reactors (3) axial and radial solids flux distribution and flow development. *Chemical Engineering Journal*, vol. 109, pp. 97-106.