UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO "DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS"

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRA. SECÃO CIRCULANT

i

Modelagem e simulação de um reator trifásico, fluidizado aplicado ao processamento das frações pesadas do petróleo

Autor: Everton Moraes Matos

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química

> Campinas – São Paulo Maio - 2001

UNICAMP BEBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE CBC N: CHAMADA : 1 mars TOMBO BC/4 PROC. 16 - 39210 D PRECO R\$ 11.00 DATAO 2/08 N.º CPD

CM00158269-9

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M428m

Matos, Everton Moraes Modelagem e simulação de um reator trifásico, fluidizado aplicado ao processamento das frações pesadas do petróleo / Everton Moraes Matos.--Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Reginaldo Guirardello. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 Simulação (Computadores).
 Craqueamento.
 Reatores químicos.
 Petróleo.
 Guirardello, Reginaldo
 Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química.
 Título. ii

Esta versão corresponde à redação final da tese de doutorado defendida por Everton Moraes Matos e aprovada pela comissão julgadora em 02 de maio de 2001.

della

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Tese de doutorado defendida e aprovada em 02 de maio de 2001 pela banca examinadora constituída pelos professores:

della

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Prof. Dr. José Roberto Nunhez

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa

NI aul.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

1 ß Prof. Dr. Henry França Meier

Dedicatória

Aos meus pais, por todas as oportunidades que me proporcionaram.

A minha mulher, pelas muitas horas que lhe foram roubadas.

A todos aqueles que, em suas épocas, por suas idéias brilhantes, foram chamados de loucos, muitas vezes de vida pouco prática, espírito desprendido da vaidade humana e que quase sempre morriam pobres. Pois hoje, em seus ombros, nos apoiamos para ver mais longe.

Agradecimentos

Ao orientador e amigo Prof. Reginaldo Guirardello que orientou este trabalho.

A FAPESP pelo seu apoio financeiro sem o qual esta pesquisa não teria sido possível.

Resumo

Este trabalho representa um esforço no sentido de predizer o comportamento de um reator químico fluidizado trifásico, turbulento, tipo coluna de lama borbulhante, onde ocorrem reações químicas térmicas, catalíticas, não controladas por difusão e catalíticas controladas por difusão onde existe perda da atividade catalítica devido à obstrução dos poros do catalisador por subprodutos da reação. O sistema é aplicado ao processamento das frações pesadas do petróleo visando produzir produtos de maior valor comercial a partir deste material.

O modelo fluidodinâmico foi deduzido a partir de balanços de momentum nas dimensões r e z para fluido newtoniano. Forças axiais e radiais de interação entre as fases foram consideradas. A dimensão angular foi desconsiderada devido a presença de simetria axial.

As reações envolvidas são as de hidrocraqueamento térmico de hidrocarbonetos, que visa aumentar a quantidade de hidrocarbonetos com baixo peso molecular, hidrodenitrogenação, que visa reduzir a quantidade de nitrogenados, hidrodeoxigenação, que visa reduzir a quantidade de oxigenados, hidrodemetalização, que visa reduzir a quantidade de organometálicos e hidrodessulfurização, que visa reduzir a quantidade de compostos sulfurados.

As reações de hidrocraqueamento de hidrocarbonetos foram modeladas como térmicas, as reações de hidrodenitrogenação e hidrodeoxigenação foram modeladas como catalíticas não controladas por difusão e as reações de hidrodemetalização e hidrodessulfurização como catalíticas controladas por difusão com perda gradual da atividade catalítica com o tempo devido a obstrução dos poros do catalisador por subprodutos da reação.

Abstract

This work represents an effort in the sense of predicting the behavior of a turbulent, triphase, fluidized chemical reactor, operating in bubble column regime, where there are thermal reactions, catalytic chemical reactions controlled by diffusion, and catalytic reactions controlled by diffusion where loss of the catalytic activity exists due to the obstruction of the pores of the catalyst due to by-products of the reaction. The system is applied to the processing of heavy fractions of petroleum seeking to produce products of greater commercial value starting from this material.

The fluiddynamic model was deduced from momentum balances in the dimensions r and z for newtonian flow. Axial and radial forces of interaction among phases were considered. The angular dimension was not considered due to presence of axial symmetry.

The involved reactions are the one of thermal hydrocracking of hydrocarbons, which seeks to increase the amount of hydrocarbons with low molecular weight, hydrodenitrogenation, that aims to reduce the amount of nitrogen compounds, hydrodeoxigenation, that aims to reduce the amount of compounds having oxygen, hydrodemetalization, that aims to reduce the amount of organometalics compounds and hydrodessulfurization, that aims to reduce the amount of sulfurated compounds.

The hydrocracking reactions were modeled as thermal, the hydrodenitrogenation and hydrodeoxigenation reactions were modeled as catalytic, but not controlled by diffusion, and the hydrodemetalization and hydrodessulfurization reactions as catalytic controlled by diffusion with gradual loss of the catalytic activity with time due to obstruction of the pores of the catalyst by by-products of the reaction.

Índice

Dedicatória	.v
Agradecimentos	.vi
Resumo	.vii
Abstract	.viii
Lista de tabelas	.xii
Lista de figuras	.xiii
Nomenclatura	.xv
Apresentação	.xvii

1 – A apresentação do sistema

1.1	-	Reatores trifásicos	2
1.2	-	Reatores fluidizados trifásicos tipo coluna borbulhante	5
1.3	-	Atuação da fase gasosa em sistemas tipo coluna de lama borbulhante	6
1.4	-	Atuação da fase sólida em sistemas tipo coluna de lama borbulhante	11
1.5	•••	Atuação da fase líquida em sistemas tipo coluna de lama borbulhante	13

2 – A fluidodinâmica

2.1 -	A fluidodin	âmica de leitos	fluidizados	orbulhantes1	7
-------	-------------	-----------------	-------------	--------------	---

3 – A aplicação na hidroconversão

3.1 -	Aplicação de	e leitos de lama borbull	ante a hidroconversão	25
-------	--------------	--------------------------	-----------------------	----

4 – O modelo cinético

4.1 –	A importância do processo de hidroconversão	28
4.2 -	A rede de hidrocraqueamento térmico	29
4.3 -	A retirada de heteroátomos	30
4.4 -	A desativação catalítica na hidrodemetalização	33
4.5 -	A desativação catalítica na hidrodesulfurização	43

5 – O modelo fluidodinâmico

5.1	-	Dedução da equação da continuidade em sistemas bifásicos	.48
5.2	-	Balanço de massa para as espécies químicas na fase líquida	. 51
5.3		A distribuição de sólidos na massa reacional	53
5.4		Dedução da equação de momentum para sistemas bifásicos	54
5.5	-	O modelo de turbulência k-ɛ	64

6 - A discretização do modelo

6.1 - Continuidade da fase líquida	73
6.2 - Continuidade da fase gasosa	74
6.3 - Concentração de aromáticos pesados	75
6.4 - Concentração de aromáticos leves	76
6.5 - Concentração de naftênicos pesados	77
6.6 - Concentração de naftênicos leves	78
6.7 - Concentração de parafinas pesadas	79
6.8 - Concentração de parafinas leves.	80
6.9 - Concentração de nitrogenados	81
6.10 - Concentração de oxigenados	82
6.11 - Concentração de oganometálicos.	83
6.12 - Concentração de sulfurados	84
6.13 - Concentração de sólidos	85
6.14 - Energia cinética turbulenta para fase líquida	86
6.15 - Dissipação de energia turbulenta para fase líquida	87
6.16 - Termo de geração de energia turbulenta	88
6.17 - Transferência axial de momentum para fase líquida	. 89
6.18 - Transferência axial de momentum para fase gasosa	90
6.19 - Transferência radial de momentum para fase líquida	91
6.20 - Transferência radial de momentum para fase gasosa	92
6.21 - O cálculo do holdup	93
6.22 - O acoplamento pressão – velocidade	95
	 6.1 - Continuidade da fase líquida. 6.2 - Continuidade da fase gasosa. 6.3 - Concentração de aromáticos pesados. 6.4 - Concentração de aromáticos pesados. 6.5 - Concentração de naftênicos pesados. 6.6 - Concentração de naftênicos leves. 6.7 - Concentração de parafinas pesadas. 6.8 - Concentração de parafinas pesadas. 6.9 - Concentração de natrênicos leves. 6.10 - Concentração de oxigenados. 6.11 - Concentração de oxigenados. 6.12 - Concentração de sulfurados. 6.13 - Concentração de sulfurados. 6.14 - Energia cinética turbulenta para fase líquida. 6.15 - Dissipação de energia turbulenta para fase líquida. 6.16 - Termo de geração de energia turbulenta. 6.17 - Transferência axial de momentum para fase líquida. 6.18 - Transferência radial de momentum para fase líquida. 6.20 - Transferência radial de momentum para fase líquida. 6.21 - O cálculo do holdup. 6.22 - O acoplamento pressão – velocidade.

7 – As condições de contorno

7.1 - Condições de contorno para o holdup	100
7.2 - Condições de contorno para velocidade axial do líquido	100
7.3 - Condições de contorno para velocidade radial do líquido	101
7.4 - Condições de contorno para velocidade axial do gás	101
7.5 - Condições de contorno para velocidade radial do gás	102
7.6 - Condições de contorno para energia cinética turbulenta	102
7.7 - Condições de contorno para dissipação turbulenta da fase líquida	103
7.8 - Condições de contorno para concentração de componentes na fase líquida	103
7.9 - Condições de contorno para o campo de pressão	104
7.10 - Condições de contorno para a o modelo k-e	104
7.11 - O problema da parede	105
7.12 – O problema das fronteiras	106
7.13 - A velocidade de saída do gás	107
7.14 - A velocidade de saída do líquido	108
7.15 – Considerações envolvidas	109

8 – Resultados

8.1 -	Dados para simulação do hidrocraqueamento térmico	111
8.2 -	Dados para simulação da hidrodenitrogenação e hidrodeoxigenação	111
8.3 -	Dados para simulação da hidrodemetalização e hidrodesulfurização	112
8.4 -	Dados para simulação do modelo fluidodinâmico	
8.5 -	Gráficos dos resultados	114
8.6 -	Comentários	126

9 – Conclusão

Referên	icias bibliográficas	130
9.2 - \$	Sugestão para trabalhos futuros	129
9.1 - C	Conclusão	129

Lista de tabelas

Tab. 1.1 - Fatores de influência sob reações químicas em meio trifásico......14

Tab. 3.1 - Comparação alimentação/produto no hidrotratamento......26

Lista de figuras	
Fig.: 1.1 - Reator de leito fixo	3
Fig.: 1.2 - Reator de leito fluidizado	3
Fig.: 1.3 - Caminho difusional gás-líquido-sólido	4
Fig.: 1.4 - Caminho difusional líquido-sólido	4
Fig.: 1.5 - Regime de fluxos gasosos	6
Fig.: 1.6 - Estrutura de fluxo para coluna de lama borbulhante	6
Fig.: 1.7 - Comportamento das bolhas no leito	7
Fig.: 1.8 - Distribuição radial do holdup do gás	9
Fig.: 1.9 - Distribuição radial do holdup do gás	9
Fig.: 1.10 - Movimentação de partículas em colunas borbulhantes	11
Fig.: 1.11 - Estrutura da partícula sólida	12
Fig.: 1.12 - Perfil de velocidade do líquido	13
Fig.: 1.13 - Regiões de escoamento do líquido	13
Fig.: 1.14 - Célula de circulação	13
Fig.: 1.15 - Influência da tranferência de massa	15
Fig.: 2.1 - Sistema de leito borbulhante	17
Fig.: 2.2 - Velocidade mínima de fluidização	18
Fig.: 2.3 - Influência do gás na velocidade mínima de fluidização	19
Fig.: 2.4 - Variação axial do holdup das fases em um leito de lama	20
Fig.: 2.5 - Campo de fluxo nas proximidades de uma bolha	21
Fig.: 2.6 - Variação da porosidade do leito	22
Fig.: 2.7 - Mapeamento típico da porosidade do leito	22
Fig.: 4.1 - Rede cinética de hidrocraqueamento	29
Fig.: 4.2 - Rede cinética de hidrotratamento	30
Fig.: 4.3 - Balanço de massa no catalisador	33
Fig.: 4.4 - Algoritmo para cálculo da efetividade do catalisador	46
Fig.: 5.1 - Reacões de hidrodenitrogenação e hidrodeoxigenação	
Fig.: 5.2 - Reações de hidrodemetalização e hidrodessulfurização	
Fig.: 5.3 - Distribuição de tensões para um volume cilíndrico de controle	
Fig.: 5.4 - Difusão de energia cinética	51

Fig.: 5.5 - Rede discretizada para resolução do problema proposto	70
Fig.: 5.6 - Rede discretizada para simetria axial	70
Fig.: 6.1 - Volumes de controle para discretização	72
Fig.: 6.2 - Fluxograma para a resolução do modelo	97
Fig.: 6.3 - A malha	98
Fig.: 7.1 - Interpolação entre os volumes de controle	106
Fig.: 7.2 - Interpolação com derivada zero	106
Fig.: 8.1 - Variação do holdup com a altura	114
Fig.: 8.2 - Variação das velocidades axiais do liquido e gás com o raio	114
Fig.: 8.3 - Variação da velocidade axial do líquido com o raio e altura	115
Fig.: 8.4 - Variação da pressão com o comprimento do reator	115
Fig.: 8.5 - Variação da densidade do leito com o comprimento do reator	116
Fig.: 8.6 - Variação da viscosidade do líquido com raio e altura do reator	116
Fig.: 8.7 - Concentração de aromáticos pesados ao longo do reator	117
Fig.: 8.8 - Concentração de aromáticos leves ao longo do reator	117
Fig.: 8.9 - Concentração de naftênicos pesados ao longo do reator	118
Fig.: 8.10 - Concentração de naftênicos leves ao longo do reator	118
Fig.: 8.11 - Concentração de parafinas pesadas ao longo do reator	119
Fig.: 8.12 - Concentração de parafinas leves ao longo do reator	119
Fig.: 8.13 - Concentração de nitrogenados	120
Fig.: 8.14 - Concentração de oxigenados	120
Fig.: 8.15 - Variação da porosidade com a altura e o comprimento do reator	121
Fig.: 8.16 - Concentração de organometálicos com comprimento e tempo	121
Fig.: 8.17 - Concentração de sulfurados com comprimento e tempo	122
Fig.: 8.18 - Variação da efetividade catalítica com o tempo	122
Fig.: 8.19 - Comparação experimental com o holdup do gás	123
Fig.: 8.20 - Comparação experimental com a velocidade do gás	123
Fig.: 8.21 - Variação bidimensional do holdup do gás	124
Fig.: 8.22 - Variação bidimensional da densidade do leito	124
Fig.: 8.23 – Variação bidimensional da energia cinética turbulenta	125
Fig.: 8.24 – O campo de velocidades	125

Nomenclatura

С	Concentração [kg/m ³]
См	Constante da força radial [-]
Cw	Constante da força de arraste interfacial [kg/m ³ s]
D	Coeficiente de dispersão [m ² /s]
F	Força [N]
g	Vetor aceleração gravitacional $[m/s^2]$, $g = - g $
k	Energia cinética turbulenta [J/kg]
ki	Taxa cinética do caminho i
L	Comprimento da coluna [m]
N _{H2}	Vazão de transferência de massa de hidrogênio[kg/m ³ s]
Р	Pressão [N/m ²]
Q	Vazão volumétrica [m ³ /s]
r	Posição radial na coluna [m]
r _A	Taxa de reação química da espécie A [mol/m ³ s]
R	Raio da coluna [m]
u	Velocidade [m/s]
u _{ss}	Velocidade terminal de decantação das partículas [m/s]
V	Volume [m ³]
Z	Posição axial na coluna [m]

Greek symbols

3	Holdup [-]
Ediss	Taxa de energia dissipada pela turbulência [J/kg s]
μ	Viscosidade [Pa s]
ρ	Densidade [kg/m ³]
σ	Número de Prandit [-]
η	Efetividade do catalisador

Subscritos

Α	Relativo a espécie "A"
Ah	Relativo a aromáticos pesados
Al	Relativo a aromáticos leves
d	Relativo a depósito de material
eff	Efetiva
L ou l	Referente a Fase líquida,
G ou g	Referente a fase gasosa
hdm	Relativo a hidrodemetalização
hdn	Relativo a hidrodenitrogenação
hdo	Relativo a hidrodeoxigenação
hds	Relativo a hidrodessulfurização
lam	Relativo a laminar
Μ	Relativo a organometálicos
Mg	Relativo a força de Magnus
Ν	Relativo a nitrogenados
NI	Relativo a naftênicos leves
Nh	Relativo a naftênicos pesados
0	Relativo a oxigenados
Ph	Relativo a parafinas pesadas
Pl	Relativo a parafinas leves
r	Relativo a coordenada radial
S	Relativo a sulfurados
Sd	Referente a fase sólida,
turb	Relativo a turbulento
x ou z	Relativo a coordenada axial

Apresentação

Este trabalho tem como objetivo predizer o comportamento de um reator fluidizado, trifásico, tipo coluna de lama borbulhante, aplicado ao processamento das frações pesadas do petróleo. Para isto foi desenvolvido um modelo que, aplicado ao sistema de coordenadas cilíndricas, considera o fenômeno da turbulência, uma rede cinética térmica para as reações de hidrocraqueamento e reações catalíticas não controladas por difusão para os processos de hidrodenitrogenação e hidrodeoxigenação. As reações de hidrodessulfurização e hidrodemetalização foram consideradas catalíticas controladas por difusão com comportamento transiente da efetividade do catalisador, devido a perda de atividade catalítica, foi considerado.

O primeiro capítulo descreve a atuação de cada uma das três fases que existem no sistema. O papel de cada fase no conjunto é especificado segundo suas características.

O segundo capítulo apresenta o comportamento resultante da atuação das três fases em conjunto, as zonas de agitação e o fenômeno da fluidização das partículas.

O terceiro capítulo sugere a aplicação do sistema descrito no hidroconversão de óleos pesados como forma de aumentar a fração de moléculas comercializáveis, aumentando o valor de mercado da matéria prima.

O quarto capítulo propõe um conjunto de modelos cinéticos que visam descrever os processos de hidroconversão que ocorrem no sistema. Sendo apresentada a rede cinética térmica para o processo de hidrocraqueamento e o modelo de desativação catalítica para as reações de hidrodemetalização e hidrodesulfurização

O quinto capítulo deduz um modelo fluidodinâmico, que visa descrever os campos de velocidade do sistema, a partir do balanço de momentum. Apresenta as correlações semi-empíricas sobre o atrito entre fases.

O sexto capítulo trata da discretização do modelo pelo método dos volumes finitos.

O capítulo sete apresenta as condições de contorno utilizadas, funções de parede, tratamento das fronteiras e considerações envolvidas.

O capítulo oito apresenta os resultados obtidos resultantes da resolução do modelo.

O capítulo nove trata das conclusões referentes ao trabalho desenvolvido.

Capítulo – 1

Apresentação do sistema

Este capítulo apresenta uma introdução ao assunto dos reatores trifásicos, suas configurações de leito, utilizações mais comuns, vantagens e desvantagens referentes a cada tipo assim como explicações sobre a atuação de cada fase em reatores trifásicos tipo coluna de lama borbulhante, que é o tema de exploração deste trabalho.

1.1 - Reatores Trifásicos

Reatores trifásicos são sistemas onde três fases participam da ocorrência de uma reação química. As fases podem atuar como reagentes, no caso de reações entre líquido e gás catalisado por sólidos, ou como meio de transporte em reações gás-sólido onde a fase líquida, inerte, atua como agente fluidizador do sólido.

Os reatores que possuem fase inerte são utilizados mais freqüentemente para reações gás-sólido altamente exotérmicas ou que ocorrem sob elevadas temperaturas. Nestes sistemas o fluxo de calor é facilitado pelo meio líquido conseguindo-se, muitas vezes, uma maior sobrevida do catalisador. Alguns exemplos deste tipo de aplicação são a oxidação do eteno, para produção de álcoois e éteres, e a oxidação do dióxido de enxofre, para produção de ácido sulfúrico [1].

A maior parte dos reatores trifásicos não possui fase inerte. Na indústria petroquímica é comum a utilização de reatores de hidrogenação, do tipo coluna de lama borbulhante, para aumentar a parte comercializável das frações pesadas do petróleo. Nestes reatores o hidrogênio, gasoso, é borbulhado em uma mistura líquida de hidrocarbonetos, nitrogenados, oxigenados, sulfurados e organometálicos, que reagem com o gás mediante a presença de um catalisador sólido. As reações envolvidas terminam por aumentar a percentagem de parafinas combustíveis e atuam na retirada de heteroátomos, elevando a qualidade do óleo.

O modo de como a fase sólida, catalisador, está arrumada dentro do sistema divide os reatores trifásicos em dois grupos; os de leito fixo, com uma fase sólida que não se movimenta, e os de leito fluidizado, onde a fase sólida está dispersa movendo-se por toda a massa reacional. De um modo geral os reatores de leito fixo são utilizados para fluxos de gás relativamente baixos enquanto que os fluidizados para fluxos gasosos maiores.

Algumas vantagens dos reatores de leito fixo sobre os fluidizados são a inexistência de perda de catalisador devido ao arraste nas correntes de saída e os baixos custos de construção, operação e manutenção. As vantagens dos reatores trifásicos fluidizados sobre os de leito fixo são basicamente a distribuição mais uniforme de temperatura, devido a um bom grau de mistura e, por conseguinte, seu melhor controle, melhor contato entre fluidos e catalisador, aumentando a taxa de reação e a facilidade na troca de catalisador [3].



Alguns exemplos de reatores trifásicos são dados a seguir [2]:





Reator de leito fixo. Fluxo contínuo para o líquido e para o gás. - Trickle bed reactor - Reator de leito fluidizado. Batelada para o líquido e fluxo contínuo para o gás. - Slurry reactor -

Nos sistemas ilustrados acima, onde o líquido reage com o gás mediante a presença de um catalisador sólido, as moléculas constituintes do gás, reagente, se comportam do seguinte modo [1]:

1 - As moléculas que constituem o gás reagente se difundem no interior da bolha em direção à sua superfície.

2 - Uma vez na superficie da bolha, interface gás-líquido, são absorvidas pelo líquido e se difundem neste meio.

3 - Uma vez no meio líquido esta molécula se difunde até a superficie externa da partícula de catalisador.

4 - Estando na superficie da partícula de catalisador a molécula se difunde para o interior da partícula até alcançar um sítio e reagir.

Os produtos da conversão seguem o mesmo processo difusional no sentido oposto, uma vez que suas moléculas são formadas nos sítios do catalisador. O fenômeno descrito pode ser visualisado, para as moléculas do gás, como a bolha sendo uma fonte e o sítio o sumidouro destas moléculas reagentes, ocasionando um gradiente de concentração que é a força motriz do processo de difusão. As resistências difusionais (dentro da bolha, dentro do líquido e dentro da particula de catalisador), somadas com as resistências de interface (gás-líquido, líquido-sólido), podem influir significativamente nas taxas de conversão por dificultarem o acesso das moléculas aos sítios do catalisador. No caso das moléculas reagentes que constituem o líquido, a difusão se dá a partir do meio líquido em direção aos sítios do catalisador.

O processo pode ser visualizado como nas ilustrações abaixo [3]:



Fig.: 1.3 Caminho difusional gás-líquido-sólido



6 - Transferência de massa para o líquido

Fig.: 1.4 Caminho difusional líquido-sólido

Altos graus de mistura são ocasionados pela passagem das bolhas de gás através da fase líquida contínua, fator que gera a turbulência, favorecendo a transferência de massa, auxiliando no processo de homogeneização da mistura reativa.

5 - Diflisão dos produtos

para fora dos poros

1.2 - Reatores trifásicos, fluidizados, tipo coluna borbulhante

Reatores fluidizados trifásicos do tipo coluna borbulhante são comumente utilizados quando um dos reagentes apresenta-se na forma gasosa, o outro na fase líquida e ambos necessitam de um catalisador sólido para reagir. Esta situação acontece, por exemplo, na hidrogenação de derivados do petróleo, oxidação catalítica e manutenção de culturas aeróbias, onde o sólido é um microorganismo [2].

Nestes reatores as partículas sólidas são pequenas, da ordem de 100 microns, e se mantém suspensas no líquido devido à agitação imposta ao sistema pelo movimento das bolhas que atravessam o fluido em direção ascendente e devido à vazão ascendente de líquido. Muitas vezes é observada turbulência, principalmente para altos fluxos de gás. O diminuto tamanho das partículas faz com que seus gradientes internos de temperatura e concentração sejam desprezíveis [2]. O fato do catalisador se apresentar como finas partículas dispersas no meio permite obter maiores taxas de reação por peso unitário de catalisador que partículas maiores usualmente utilizadas em leitos fixos [3].

O comportamento destes sistemas é dependente das taxas de difusão das espécies químicas nas fases, resistências de interface à difusão entre fases, holdup entre fases, características da bolha, regime de fluxo para cada fase, perfis de velocidade e dispersão do sólido. A modelagem consiste basicamente em descrever o modelo fluido-dinâmico do sistema, descrever o modelo cinético das reações químicas e resolvê-los simultaneamente de modo a predizer o resultado da mútua influência dos fenômenos. Deste modo é possível calcular tanto as propriedades dinâmicas como as concentrações das espécies químicas atuantes em cada ponto do sistema. A modelagem destes sistemas admite a existência de duas fases, uma fase densa (lama) que é a emulsão formada pela mistura da fase líquida com as finas partículas da fase sólida, e a fase gasosa que existe no meio sob a forma de bolhas e gás dissolvido na fase densa. Experimentalmente observa-se uma pequena quantidade de catalisador no interior das bolhas, contudo esta quantidade é tão pequena que sua influência na conversão das espécies químicas do sistema pode ser desprezada. Algum fenômeno de coalescência entre as bolhas também é observado, principalmente sob altas concentrações de sólidos e altas velocidades do gás. Este fato eleva o tamanho das bolhas levando a uma diminuição da quantidade de gás dissolvido na fase líquida [7].

1.3 - Atuação da fase gasosa em sistemas tipo coluna de lama borbulhante

A fase gasosa apresenta-se nestes sistemas sob a forma de bolhas e gás dissolvido na fase líquida. As bolhas, que embora sejam consideradas incompressíveis são deformáveis, podem se apresentar sob três regimes de fluxo: bolhas dispersas, bolhas coalescentes e regime slugging, como mostra a figura abaixo[8].



Fig.: 1.5 Regimes de fluxos gasosos

As bolhas costumam se apresentar sob modo disperso quando o sistema opera com baixos fluxos de gás, enquanto que os regimes coalescentes e slugging ocorrem quando o sistema opera com altas velocidades para o gás. Neste caso a ocorrência de um ou outro regime depende do diâmetro da coluna [8].

Um exemplo de configuração fluidodinâmica em uma coluna de lama borbulhante pode ser ilustrado como a figura abaixo [10]:



Fig.: 1.6 Estrutura de fluxo para coluna de lama borbulhante

Em colunas de lama borbulhante as bolhas são formadas no distribuidor situado na parte inferior da coluna. As bolhas podem crescer devido à coalescência ou seguir em direção vertical como pequenas bolhas. O tamanho inicial das bolhas formadas nos orificios do distribuidor depende, no que se refere ao distribuidor, do diâmetro do orificio assim como da velocidade do gás através do orificio.

A velocidade de ascensão da bolha depende de seu tamanho e consequentemente dos fatores que possam afetar esta variável. Para bolhas pequenas a velocidade depende fortemente da tensão superficial e da viscosidade do líquido. Para bolhas grandes a velocidade vertical é insensível às propriedades do líquido.

Durante seu movimento ascendente as bolhas podem fundir-se gerando uma bolha maior com maior velocidade axial, fenômeno conhecido como coalescência, ou dividir-se em bolhas menores aumentando a área de interface. Estes fenômenos ocorrem devido à interação das bolhas com outras bolhas, partículas sólidas e devido à fluidodinâmica do sistema, como ilustrado pela figura abaixo [8].



Fig.: 1.7 Comportamento das bolhas do leito

A coalescência ocorre em situações nas quais, duas bolhas deixam o distribuidor de gás e a bolha de trás acelera devido a influência da região de baixa pressão criada pelo movimento da bolha acima. Nesta aceleração as duas bolhas terminam por colidir e fundem-se originando uma nova bolha maior que as duas originais. As grandes bolhas formadas em leitos trifásicos são muito susceptíveis a rupturas ocasionadas por fenômenos turbulentos atuantes na fase densa. Fenômenos de quebra devido a interação com partículas sólidas e vórtices também são conhecidos. Nos sistemas onde a coalescência e a quebra de bolhas ocorre intensamente, fatores como o projeto do distribuidor de gás, situado na parte

inferior da coluna, tem sua importância diminuída devido ao fato de não influir significativamente no regime de borbulhamento, pois a rápida deformação das bolhas faz diminuir a influência do tamanho inicial da bolha no processo fluido dinâmico. Nas situações onde a coalescência é inibida, como por exemplo, na adição de surfactantes, a atuação do distribuidor de gás ganha importância, pois devido a diminuição da coalescência o tamanho inicial da bolha irá influir sob todo o regime de fluxo.

O tamanho da bolha pode ser a medida de sua maior secção reta. Sua forma resulta da interação da fase gasosa com o meio externo e denota o grau de agitação do campo fluidodinâmico ao redor. Os formatos podem ser esféricos, elipsoidal ou em forma de cap, sendo fortemente dependentes de fatores como tensão superficial, viscosidade e forças agindo sobre a bolha. Sob baixas viscosidades, como água, o formato da bolha é bastante irregular e oscila entre as formas esféricas e elipsoidais. Para bolhas pequenas (<0.1 cm), a forma é aproximadamente esférica e seu movimento é praticamente uma linha reta. Para bolhas maiores o movimento é mais complexo, suas formas elipsoidais descrevem movimentos do tipo zig-zag ou espiral e suas formas se modificam ao longo do movimento. As bolhas grandes (>1.8 cm) possuem geralmente a forma de um cap esférico com uma base quase plana, seu movimento é retilíneo.

A fração do volume reacional ocupada somente pelo gás em um dado ponto da mistura, holdup do gás, depende do tamanho das bolhas e de sua velocidade de ascensão, ou seja, da vazão mássica do gás através de uma determinada secção reta do reator e da área interfacial entre as fases. Para situações onde as bolhas se apresentam sob regime disperso o perfil radial do holdup do gás é quase plano, enquanto que para regimes coalescentes o perfil apresenta um máximo no eixo do reator e decresce radialmente até se aproximar de zero nas vizinhanças da parede.

Para baixas velocidades do líquido o holdup do gás independe desta variável. A partir de certos valores da velocidade do líquido o holdup do gás passa a ser afetado devido ao aumento da velocidade das bolhas. Fatores como diminuição do tamanho inicial das bolhas formadas no distribuidor de gás ou alteração nas tendências de coalescência e quebra das bolhas na coluna também alteram a quantidade de gás dissolvido na fase líquida, por influenciar a vazão desta fase através das secções retas da coluna e contribuir para um aumento ou diminuição da área interfacial entre as fases.

As propriedades do líquido alteram a distribuição do holdup devido a afetar tanto a formação da bolha como a facilidade de coalescência. Um aumento na viscosidade do líquido, por exemplo, diminui o holdup do gás por aumentar o tamanho das bolhas e, por conseguinte sua velocidade de ascensão [8]. Alguns casos sobre influência das condições de operação, em um leito fluidizado, na distribuição radial do holdup são apresentados nas figuras abaixo.





Fig.: 1.9 Distribuição radial do holdup do gás em 1 leito de vidro a uma velocidade da fase líquida de (m/s.[9]

Adicionando pequenas quantidades de agente surfactante na fase líquida a tensão superficial da bolha diminui, gerando bolhas menores e como conseqüência nota-se um aumento do holdup do gás proveniente do aumento da área interfacial. Qualquer fato que contribua para uma diminuição da coalescência contribui para um aumento da área interfacial e consequentemente do holdup do gás.

Para uma fase sólida constituída de partículas menores que cem micrômetros, o holdup do gás diminui com o aumento da concentração de sólidos. Este fenômeno pode ser devido ao fato de que um aumento da concentração de sólidos torna a fase densa mais espessa aumentando sua "viscosidade".

Em um leito trifásico, para uma dada concentração de sólidos, a velocidade do gás é de importância para que as partículas sólidas se mantenham em suspensão. Em sistemas onde somente o fluxo de líquido é insuficiente para a manutenção do sólido em suspensão.

existe uma velocidade mínima da corrente de gás que, ao atuar no sistema, consegue, juntamente com a vazão ascendente de líquido, manter a fluidização do meio. Esta velocidade é conhecida como a velocidade crítica do gás. Em geral a velocidade crítica do gás aumenta com o aumento da concentração de sólidos e com o aumento do diâmetro da coluna. Observa-se experimentalmente que fatores como o tamanho da coluna e o projeto do distribuidor de gás influenciam o valor da velocidade crítica do gás.

1.4 - Atuação da fase sólida em sistemas tipo coluna de lama borbulhante

A fase sólida, que atua como catalisador, é responsável, juntamente com a fase líquida, pela formação da fase densa (lama), cujas características influenciam grandemente a hidrodinâmica do sistema assim como as taxas de conversão química que ocorrem no meio.

Uma elevação da concentração de sólidos aumenta a taxa de reação por tornar maior a área catalítica, no entanto diminui o tempo de residência da fase líquida. O grau de mistura do sistema é determinante para o tempo de residência das partículas, o que pode determinar fatores como a distribuição de produtos no leito em sistemas onde existe rápida desativação catalítica [13].

As partículas utilizadas em regimes fluidizados são da ordem de 100 µm. Seu movimento durante o processo é complexo devido principalmente aos campos de velocidade turbulentos gerados pela passagem do gás através da fase densa. Em geral a vazão ascendente de sólidos é maior no centro da coluna e possui sentido descendente perto das paredes. Um exemplo da movimentação de uma partícula sólida em um leito fluidizado é dado pela figura a seguir.



Fig.:1.10 Exemplo de movimento de sólidos em colunas borbulhantes [15].

A distribuição das partículas sólidas no leito é freqüentemente tratada como um fenômeno que possui simetria axial e angular, ou seja, apenas uma variação axial da concentração de partículas no leito é considerada. Esta distribuição ao longo do eixo é modelada levando-se em consideração uma dispersão fickiana de sólidos juntamente com o fenômeno da sedimentação que ocorre com as partículas fluidizadas, sendo sua velocidade terminal dependente da força de arraste com a fase líquida [12].

Para sistemas onde a densidade da fase sólida é próxima a da fase líquida, observase uma concentração de sólidos constante imediatamente acima do distribuidor; ainda nas vizinhanças desta região a concentração de sólidos decresce gradualmente com a distância axial. O regime de fluxo exerce grande influência sobre o perfil da concentração axial de sólidos no leito. Propriedades do líquido como viscosidade, densidade e tensão superficial afetam a distribuição de sólidos mais que variações de regime de borbulhamento como bolhas dispersas ou coalescentes.

Um exemplo de uma possível estrutura bimodal de partícula sólida é dado a seguir:



Fig.: 1.11 Estrutura de partícula sólida [14]

O tamanho das partículas também pode variar durante o processo sob determinadas condições. A deposição de materiais produzidos durante o processo sobre o sólido, além da possibilidade de obstruir os poros do catalisador, leva a uma segregação, má distribuição, de partículas de diferentes massas ao longo do leito levando o processo a uma perda de eficiência devido a operar em uma situação para o qual não estava especificado. A diminuição de tamanho também é observada devido a efeitos como atrito, impactos ou fratura térmica. Efeitos de abrasão entre partículas assim como entre partícula e parede também levam a uma perda de massa sólida.

1.5 - A atuação da fase líquida em sistema tipo coluna de lama borbulhante

A vazão de bolhas em direção ascendente através da fase densa acarreta uma complexa circulação de fluidos na fase líquida, com um fluxo axial aproximadamente simétrico, ascendente longe das paredes e descendente em suas proximidades, como mostram as figuras abaixo.





Fig.: 1.12 Perfil de velocidade do líquido [20]

Fig.: 1.13 Regiões de escoamento do líquido [18]

Perfis assimétricos podem ser encorajados por um desalinhamento da coluna ou por um mau posicionamento do distribuidor de gás [8].

Experimentalmente observa-se a formação de células de circulação para a fase densa, ocasionada por intensos fluxos de gás através desta fase, que podem ser visualizadas como na figura abaixo.



Fig.: 1.14 Célula de circulação [8]

Em reatores trifásicos a fase líquida geralmente contém um dos reagentes envolvidos na conversão química. Algumas de suas propriedades como densidade, viscosidade e tensão superficial, afetam o tamanho das bolhas formadas no distribuidor de gás assim como sua facilidade de ascensão, o que influencia grandemente os campos de velocidade do sistema. Deste modo a fase líquida possui fundamental importância na definição da fluidodinâmica do meio.

Na modelagem de sistemas tipo coluna de lama borbulhante é comum a consideração de uma total mistura das fases líquida e sólida para a formação da fase densa que tem suas propriedades como viscosidade e densidade afetadas pela concentração de sólidos. As reações não catalíticas acontecem na própria fase líquida. Alguns fatores de influência para as reações químicas trifásicas são dados a seguir.

Tab. 1.1 – Fatores de influência para reações químicas em meio trifásico [1]:

ETAP	4
------	---

Transferência de massa (gás - líquido)

Transferência de massa (líquido - sólido) p/ o gás

Transferência de massa (líquido - sólido) p/ o líquido

Reação química (não controlada por difusão)

Reação química (controlada por difusão)

Fatores de maior influência

Agitação Distribuição de gás Conc. do reagente na fase gasosa

Quantidade de catalisador Tamanho da partícula de catalisador Conc. do reagente na fase gasosa

Quantidade de catalisador Tamanho da partícula de catalisador Conc. do reagente na fase líquida

Temperatura Quantidade de catalisador Conc. dos reagentes

Quantidade de catalisador Conc. dos reagentes Temperatura Tamanho da partícula de catalisador A facilidade com que as moléculas cruzam a fase líquida para alcançar os poros do catalisador é de fundamental influência para as taxas de reação química que ocorrem no sistema. A ilustração de uma situação genérica onde as moléculas têm de alcançar os poros de uma partícula de catalisador para reagir é dada a seguir.



Fig.: 1.15 Influência da transferência de massa [3]

A curva – I indica uma situação onde a transferência de massa externa ao catalisador limita a taxa de conversão.

A curva – II indica uma situação onde a difusão no interior do poro limita a taxa de conversão.

A curva – III indica uma situação onde tanto a transferência de massa externa ao catalisador quanto a difusão no interior do poro limitam a taxa de conversão.

A curva – IV indica uma situação onde a transferência de massa não tem influência sobre a taxa de conversão.

Capítulo – 2

A fluidodinâmica

Este capítulo aborda a questão do comportamento dos campos fluidodinâmicos para escoamentos bifásicos em sistemas tipo colunas de lama borbulhante, incluindo fenômenos como distribuição de sólidos, fluidização e variações de holdup.

2.1 - A fluidodinâmica de leitos fluidizados borbulhantes

A fluidodinâmica de sistemas de leito borbulhante é extremamente complexa devido às interações entre as fases que o constituem. A transferência de quantidade de movimento entre as bolhas com velocidade ascendente e a fase densa, constituída pela mistura das fases líquida e sólida, é o principal fator contribuinte para a geração de turbulência e formação de complexos campos de velocidade no meio.

Uma ilustração de leito borbulhante e suas regiões é dada a seguir:



Fig.: 2.1 Sistema de leito borbulhante [8]

A região do distribuidor de gás é tida como sendo aquela que se inicia no distribuidor, situado na parte inferior da coluna, se estendendo até a localidade onde as bolhas atingem sua forma final. A fluidodinâmica desta região é altamente dependente das características do distribuidor de gás tais como tamanho dos orificios, número de orificios e vazão de gás, além das propriedades da fase líquida como viscosidade e tensão superficial [8].

A região borbulhante logo acima do distribuidor é influenciada fortemente pelas condições de operação do processo que, juntamente com as propriedades das fases, definem a fluidodinâmica do meio. Nas situações onde há uma alta velocidade relativa entre as fases gasosa e densa é favorecido o fenômeno da coalescência, gerando bolhas grandes que cruzam a fase densa em altas velocidades provocando intensa transferência de quantidade de movimento, freqüente interações entre bolhas e turbulência.

Em caso de baixas ou moderadas velocidades relativas entre as fases, a coalescência é inibida favorecendo um regime de bolhas uniformes de pequeno tamanho, gerando menos turbulência, menos interações entre bolhas e um aumento da área interfacial.

Em leitos de partículas grandes ($\approx 100 \ \mu$ m), o sólido, devido à força gravitacional, não consegue ocupar toda a fase líquida dando origem a uma região bifásica na parte superior da coluna. A ocorrência desta região dificulta o arraste das partículas na vazão de saída, o que é muitas vezes desejável. A distribuição da fase sólida pelo meio influi da fluidodinâmica uma vez que a concentração de partículas na fase densa determina a densidade e a pseudoviscosidade desta fase.

Para que ocorra a fluidização do sólido, evitando que as partículas decantem, é necessária uma mínima velocidade ascendente de entrada do líquido no sistema, para uma dada velocidade do gás e um dado tamanho de partículas, de modo que a perda de pressão no leito seja igual ao peso das partículas nele contidas. Esta velocidade mínima de fluidização para o líquido pode ser avaliada pela variação da perda de carga do leito em função da velocidade de entrada do líquido na coluna. A perda de pressão aumenta rapidamente com o aumento da velocidade do líquido para um estado de leito fixo. Para leitos fluidização na curva indica a velocidade mínima de fluidização para o líquido.

Um caso genérico para a visualização deste fenômeno é dado a seguir [8]:



Fig.: 2.2 Velocidade mínima de fluidização para o líquido [8]

A determinação da mínima velocidade de fluidização para o líquido é mais dificil em leitos de partículas finas e leves devido ao surgimento de um estado de fluidização heterogêneo. Neste estado há a ocorrência de uma região de leito relativamente fixo no fundo da coluna coexistindo com uma região de leito fluidizado na parte superior da coluna. Contudo, mesmo nestes sistemas, um aumento da velocidade de entrada do líquido propicia um aumento da fluidização do meio.

A velocidade do gás também contribui para a fluidização de sólidos no meio devido a favorecer a agitação aumentando o grau de mistura. Um exemplo da influência da velocidade do gás na velocidade mínima de fluidização para o líquido sob um regime de vários tamanhos de partículas pode ser ilustrado pela figura a seguir:



Fig.: 2.3 Velocidade do gás na fluidização [8]

Nos sistemas onde a fase sólida é composta de partículas de diferentes tamanhos, observou-se que a velocidade mínima de fluidização para o líquido em meios de partículas finas é menor que para leitos constituídos apenas por partículas grossas. Experimentalmente observa-se que a adição de partículas finas em um leito de partículas grossas diminui a velocidade de fluidização e consequentemente contribui para uma melhora da homogeneização do leito. Em colunas reatores, onde as partículas funcionam como catalisador, a homogeneização do meio é fundamental. Um grau de mistura eficaz garante uma melhor distribuição de reagentes, produtos e fluxos de calor, evitando a formação de caminhos preferenciais que induzem a perda de eficiência do equipamento.
A região bifásica situada logo acima do leito nos sistemas de coluna borbulhante com leito expandido, a depender das condições de operação do processo, pode vir a conter pequenas quantidades de sólido arrastado pelas bolhas de gás. O efeito do arraste de partículas pelas bolhas para a região logo acima do leito deve-se principalmente à zona de baixa pressão criada logo abaixo da bolha devido a seu movimento ascendente e é mais pronunciado em sistemas que atuam com partículas finas, de pequena massa. A concentração de sólidos nesta região (freeboard) decresce com a diminuição do tamanho das bolhas e diminuição do número de bolhas que cruzam a saída do leito, decrescendo acentuadamente o holdup com a distância axial a partir do final do leito. As partículas decantam de volta ao leito quando a velocidade do líquido torna-se menor que sua velocidade de decantação.

Observações experimentais relatam que o holdup do gás diminui significativamente com o aumento da velocidade do líquido. Na região acima do leito (freeboard) o holdup do gás é levemente maior que na região do leito.

Um exemplo do comportamento das fases em um sistema de coluna borbulhante para as regiões do leito e logo acima dele (freeboard) é dado a seguir:



Fig.: 2.4 Variação axial do holdup das fases em um leito de partículas sólidas de 4.6 cm [8].

A adição de agentes surfactantes à fase densa em colunas de leito borbulhante diminui a tensão superficial promovendo a formação de bolhas pequenas, além de inibir a coalescência. Bolhas pequenas não coalescentes contribuem para um aumento do holdup do gás e da área interfacial no sistema. A inibição da coalescência pode ser atribuída à formação de uma camada eletricamente carregada na interface gás-líquida ocasionada pela presença do agente surfactante.

Em leitos fluidizados a interação da bolha com a fase densa é fator determinante da fluidodinâmica do meio principalmente por atuar no grau de mistura do sistema e geração de turbulência. Um exemplo de campo de fluxo gerado pela ascenção de uma bolha em um sistema trifásico nitrogênio-água com partículas de vidro da ordem de 777 micrômetros é dado a seguir



Fig. 2.5 Campo de fluxo nas proximidades de uma bolha [8].

Pela figura acima pode-se notar a existência de gradientes na concentração de sólidos, sendo que a área de maior concentração localiza-se ao redor dos vórtices. Em colunas reatores há uma maior conversão de reagentes nestas regiões o que acarreta gradientes de temperatura e de produtos de reação. Fatores como a deformação da bolha e acúmulo de material por parte desta resultam em severas modificações no campo de fluxo ao seu redor. A assimetria observada no campo fluido pode vir a explicar o movimento ascendente em zigzag das bolhas observado em leitos de colunas borbulhantes.

Os gradientes de sólidos causados pelas zonas de baixa pressão geradas pelo movimento das bolhas em toda a massa fluida impedem que as partículas sigam exatamente as linhas de corrente da fase líquida onde estão dispersas, principalmente no caso de partículas pesadas cuja inércia impede acelerações bruscas como as encontradas ao redor de vórtices e campos turbulentos. Em leitos de partículas com diferentes tamanhos ocorre uma segregação natural, pois a existência de campos fluidos giratórios tende a separar as partículas mais pesadas similarmente a um processo de centrifugação enquanto as mais leves continuam circulando [8].

A porosidade de um leito trifásico é definida como sendo a soma dos holdups do gás e do líquido no leito. Um dos fatores que influenciam esta variável é o fenômeno da expansão/contração do leito sob determinadas condições de operação. Uma contração inicial do leito é observada para baixas velocidades do gás e a expansão é observada para altas velocidades. O fenômeno da contração é mais pronunciado quando o sistema opera sob altas velocidades de líquido, o que indica que este fenômeno é condicionado pela velocidade das duas fases. Dois exemplos da influência da velocidade das fases na porosidade do leito são dados a seguir



 $\triangle V_L = 3.9 \text{ mm/s}$ $\nabla V_L = 7.9 \text{ mm/s}$ $\Diamond V_L = 11.7 \text{ mm/s}$ $\times V_L = 15.6 \text{ mm/s}$ $\bigcirc V_L = 19.5 \text{ mm/s}$

Fig.: 2.6 Variação da porosidade do leito [19]

Fig.: 2.7 Mapeamento típico para porosidade do leito [19]

A intensidade com que a transferência de massa gás-líquido se verifica em leitos borbulhantes é afetada por fatores como velocidade do gás, propriedades fisicas do líquido, difusividade do gás no líquido, projeto do distribuidor de gás e concentração de sólidos, fatores estes que influenciam a formação da área interfacial gás-líquido. A transferência de massa entre as fases líquida e gasosa aumenta com o aumento da velocidade do gás e diminui com o aumento da viscosidade do líquido. Um aumento da tensão superficial também diminui o coeficiente de transferência de massa. A concentração de partículas, assim como suas propriedades, influencia as taxas de transferência de massa. Observações experimentais mostram que, para baixas velocidades do gás, há uma diminuição da taxa com a diminuição da velocidade terminal da partícula. Uma alta concentração de sólidos intensifica a tendência à coalescência, gerando bolhas maiores e diminuindo a área interfacial promovendo uma redução na transferência de massa. Fatores causadores de turbulência intensificam a transferência de massa por melhorar o grau de mistura entre as fases.

A área interfacial gás-líquido, fator determinante dos processos de difusão, é significativamente afetada por fatores como geometria da coluna, características do distribuidor de gás tais como tamanho e número de furos, propriedades físicas da fase densa e fluidodinâmica atuante no momento que é função das condições de operação.

Assim como ocorre com a transferência de massa entre as fases gasosa e líquida, a transferência de massa líquido-sólido é função dos coeficientes de transferência, área de interface e diferenças de concentração. Uma vez que a fase sólida é indeformável, diferentemente da fase gasosa, a área interfacial permanece constante independentemente das condições fluidodinâmicas a que o processo é submetido. O coeficiente de transferência de massa é o fator mais suceptível a variações fluidodinâmicas e consequentemente dependente das condições de operação e propriedades fisicas da fase densa. A utilização de partículas grandes facilita tanto a transferência de massa líquido-sólido, devido ao aumento da área interfacial, como a transferência de massa gás-líquido por promover a quebra das bolhas menores aumentando a interface. Em sistemas reacionais a resistência difusional na fase densa é fator determinante para avaliação das taxas de conversão que ocorrem no meio.

Capítulo – 3

Aplicação na hidroconversão

Este capítulo sugere a utilização do sistema leito borbulhante no processo de hidroconversão das frações pesadas do petróleo.

3.1 - Aplicação de leitos de lama borbulhante na hidroconversão

Uma das mais importantes aplicações de leitos trifásicos borbulhantes é o tratamento das frações pesadas do petróleo visando aumentar a percentagem em peso de hidrocarbonetos de baixo peso molecular e retirada de heteroátomos, melhorando a qualidade do óleo a ser utilizado como matéria prima. As conversões que ocorrem no leito durante este processamento são a hidrodessulfurização, retirada de enxofre por hidrogenação das ligações químicas, a hidrodenitrogenação, retirada de nitrogênio por hidrogenação das ligações químicas e hidrodemetalização, retirada de metais por hidrogenação das ligações químicas. As reações de hidrocraqueamento, que quebram as moléculas em moléculas menores por hidrogenação, são térmicas, não catalíticas e ocorrem em toda a massa fluida do reator. O hidrogênio compõe a fase gasosa e o sólido é um catalisador adequado ao processo. A fase líquida é constituída pelo óleo pesado.

A utilização de colunas borbulhantes para o tratamento das frações pesadas do petróleo possui vantagens: devido ao grau de mistura, a distribuição de temperatura é quase uniforme, evitando gradientes de calor que afetariam a distribuição de produtos no leito e tornando mais fácil o controle do processo; a troca de catalisador é facilitada devido a se tratar de um leito fluidizado sendo um fator de significativa importância neste processo que apresenta desativação catalítica, o catalisador fluidizado, possui uma grande área de interfaceamento com o fluido reagente em relação ao volume ocupado pelo leito. As pequenas partículas de catalisador comumente utilizadas em leitos fluidizados, devido ao seu pequeno tamanho, possuem baixas resistências internas a transferência de massa facilitando o acesso das moléculas reagentes aos sítios catalíticos; devido ainda ao seu pequeno tamanho pode-se conseguir uma alta área de interface líquido-sólido com baixas concentrações de catalisador.

Um alto grau de mistura é especialmente requerido para o processamento das frações pesadas do petróleo. O surgimento de pontos quentes de temperatura conduzem a uma aceleração da perda de atividade catalítica, formação de coque e facilita a perda de controle levando o sistema a uma situação de risco, uma vez que o processo requer altas pressões e temperaturas para o seu funcionamento.

Durante o seu funcionamento, a distribuição de pressão sobre o distribuidor de gás tem de ser mantida a mais uniforme possível, a fim de se obter uma distribuição de gás e líquido a mais uniforme possível e assim assegurar a eficiência do equipamento. Isto requer uma mistura homogênea ao longo do eixo da coluna. Durante sua operação de hidrotratamento a velocidade do gás decresce axialmente devido ao consumo de hidrogênio.

As reações de hidroconversão são exotérmicas e liberam, geralmente, produtos de menor peso molecular. Sua taxa de reação varia segundo o composto a ser convertido. As reações em sí apresentam configurações complexas com várias etapas e vários compostos intermediários. A simplificação por uma abordagem de pseudoprimeira ordem é comumente utilizada, assim como a adoção de pseudocomponentes como grupos de compostos presentes na mistura do petróleo que tendem a reagir de modo semelhante.

Um exemplo da atuação de uma unidade de hidroconversão é dado a seguir [16]:

Tab.: 3.1 Comparação alimentação\produto no hidrotratamento

Transformaçã	o de resíduos em moléculas rentáveis	: 50 a 80 % em volume
Enxofre :	4.85% na alimentação	0.77% peso no produto
Nitrogênio :	5.6 ppm na alimentação	3.27 ppm no produto
Vanádio :	206 ppm na alimentação	12 ppm no produto
Níquel :	89 ppm na alimentação	13 ppm no produto
Carbono :	83.4 % na alimentação	86.7% peso no produto
Hidrogênio :	10.39% na alimentação	11.82% peso no produto
° API :	7.4 na alimentação	24.2 no produto

Embora o processo de hidroconversão seja operacionalmente dispendioso devido a altas pressões e temperaturas envolvidas, grandes volumes reacionais e desativação catalítica irreversível, sua atuação na melhoria da qualidade das matérias primas provenientes do petróleo torna-o economicamente atrativo.

Capítulo – 4

O modelo cinético

Este capítulo demonstra o modelo cinético utilizado assim como as considerações envolvidas em sua síntese.

4.1 – A importância do processo de hidroconversão

O petróleo é um valioso recurso natural da era moderna. Seu processamento fornece matérias primas para a produção de combustíveis, plásticos, fertilizantes, borrachas, desinfetantes dentre muitos outros. Constituído de uma complexa mistura de hidrocarbonetos, organometálicos, organossulfurados, nitrogenados e oxigenados, sua composição não é em sua totalidade aproveitável. Em geral, moléculas dentro de uma razoável faixa de peso molecular e com relações de C/H próximas às de hidrocarbonetos são comercialmente muito mais valiosas que moléculas demasiadamente grandes ou que contenham heteroátomos.

A quebra das moléculas de elevado peso molecular em moléculas menores, craqueamento, aumenta a percentagem de produtos comercializáveis como gasolina, querosene e gases combustíveis. A presença de heteroátomos como o enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais diminuem a qualidade dos produtos do petróleo, pois conferem às moléculas que os contém propriedades não desejáveis como corrosibilidade, formação de precipitados, toxidade e baixo poder de queima. Tanto o craqueamento como a retirada de heteroátomos são feitas com hidrogênio a altas pressões por ser este um constituinte natural de todos os tipos de petróleo, evitando o acréscimo de um contaminante a mais.

Esforços contínuos vêm sendo feitos em todo o mundo no sentido de aumentar a fração comercializável do petróleo, visando a melhoria da qualidade dos produtos que utilizam esta matéria prima através da purificação química do petróleo.

Neste trabalho as reações de craqueamento foram consideradas térmicas. As reações para retirada de átomos de nitrogênio e oxigênio, embora catalíticas, não são controladas por difusão, enquanto que os processos para retirada de átomos metálicos e de enxofre, catalíticos, são efetivamente controlados por difusão [30]. Devido à complexidade da mistura constituinte do petróleo uma rede cinética com base em pseudocomponentes foi adotada. Uma considerável perda de atividade catalítica é observada na demetalização de organometálicos, uma vez que depósitos formados por átomos metálicos costumam obstruir os poros do catalisador, afetando também o desempenho de outros processos como a retirada de enxofre por este utilizar o mesmo catalisador durante o processo de hidrotratamento.

4.2 - A rede cinética de hidrocraqueamento térmico

As reações de hidrocraqueamento térmico, envolvendo hidrocarbonetos, que ocorrem no petróleo, podem ser representadas, por exemplo, como na rede cinética abaixo [29].



Fig.: 4.1 Rede cinética de hidrocraqueamento

- Onde : A_h representa os aromáticos pesados
 - N_h representa os naftênicos pesados
 - $P_h \;$ representa as parafinas pesadas.
- A1 representa os aromáticos leves
- N₁ representa os naftênicos leves
- P1 representa as parafinas leves.

4.3 - A retirada de heteroátomos

As reações de hidrodessulfurização, hidrodenitrogenação, hidrodemetalização e hidrodesoxigenação, ocorrentes durante o processo de hidroconversão do resíduo do petróleo, podem ser representadas esquematicamente como abaixo [16].



Onde : Si : Concentração de Sulfurados Antes do Tratamento.

- S₁. : Concentração de Sulfurados Após o Tratamento.
- Ni : Concentração de Nitrogenados Antes do Tratamento.
- N₁ : Concentração de Nitrogenados Após o Tratamento.
- Oi : Concentração de Oxigenados Antes do Tratamento.
- O1 : Concentração de Oxigenados Após do Tratamento.
- Mi : Concentração de Organometálicos Antes do Tratamento.
- M_l : Concentração de Organometálicos Após do Tratamento.

Sendo:

$$M_l < M_i$$
, $S_l < S_i$, $N_l < N_i$, $O_l < O_i$

As descrições de caracterização dos pseudocomponentes são fornecidas abaixo:

 Sulfurado é o pseudocomponente formado por todas as moléculas que possuem pelo menos um átomo de enxofre.

 Nitrogenado é o pseudocomponente formado por todas as moléculas que possuem pelo menos um átomo de nitrogênio.

 Oxigenado é o pseudocomponente formado por todas as moléculas que possuem pelo menos um átomo de oxigênio.

 Organometálico é o pseudocomponente formado por todas as moléculas que possuem pelo menos um átomo pertencente à classe dos metais.

• Aromático é o pseudocomponente formado por todas as moléculas que possuem pelo menos um anel benzênico em sua estrutura.

 Naftênico é o pseudocomponente formado por todos os hidrocarbonetos que possuem pelo menos um anel saturado em sua estrutura.

• Parafina é o pseudocomponente formado por todos os hidrocarbonetos que não possuem estruturas cíclicas ou anéis benzênicos; seus carbonos são completamente saturados.

A quantidade de alcenos é zero ou desprezível na quase totalidade dos tipos de petróleo.

No grupo de compostos constituintes do petróleo são consideradas leves as frações que possuem ponto de ebulição até 343 °C (650 °F) e pesadas as frações que possuem ponto de ebulição a partir de 343 °C (650° F). [17]

A densidade do leito ρ_{bulk} , massa de catalisador por volume de meio reacional, pode ser calculada como o produto do holdup de sólidos ε_s , fração volumétrica de sólidos, pela densidade do sólido ρ_{cat} . Neste trabalho é considerado que o processo de HDS ocorre sob um catalisador de Cobalto-Molibidênio [30], enquanto que os processos de HDN o HDO ocorrem sob a atuação de um catalisador de Níquel-Molibdênio [30]. O processo de HDM foi considerado como ocorrendo sob o mesmo catalisador do processo de HDS. Considerando as redes cinéticas anteriormente apresentadas, a avaliação das taxas cinéticas para os processos envolvidos pode ser apresentada como segue:

$$r_{Ah} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5)Ah$$
 (não catalítica) [4.1]

$$r_{Al} = k_2 A h - k_9 A l \qquad (não catalítica)$$
 [4.2]

$$r_{Nh} = k_1 Ah - (k_6 + k_7) Nh \qquad (nao catalítica) \qquad [4.3]$$

$$r_{Nl} = k_5 A h + k_9 A l + k_6 N h - k_{10} N l \qquad (n \tilde{a} o catalítica) \qquad [4.4]$$

$$r_{Ph} = k_3 A h - k_8 P h \qquad (não catalítica) \qquad [4.5]$$

$$r_{Pl} = k_{10}Nl + k_8Ph + k_7Nh + k_4Ah \qquad (não catalítica) \qquad [4.6]$$

$$r_N = -\rho_{bulk} k_{hdn} N$$
 (catalítica não controlada por difusão) [4.7]

$$r_O = -\rho_{bulk} k_{hdo} O$$
 (catalítica não controlada por difusão) [4.8]

$$r_{M} = -\rho_{bulk} \left[\frac{k_{L} a_{sc} \eta k_{hdm}}{\eta k_{hdm} + k_{L} a_{sc}} \right] M \qquad (\text{ catalítica controlada por difusão}) \qquad [4.9]$$

$$r_{s} = -\rho_{bulk} \left[\frac{k_{L} a_{sc} \eta k_{hds}}{\eta k_{hds} + k_{L} a_{sc}} \right] S \qquad (\text{ catalítica controlada por difusão}) \qquad [4.10]$$

4.4 - O Problema da desativação catalítica no processo de hidrodemetalização [16].

Em um catalisador poroso bimodal, o coeficiente local de difusividade efetiva é dado por:

$$D_e = \frac{D_{mol}}{\tau} \left\{ \varepsilon_M \left[1 - (r_{mol}/r_M) \right]^4 + \varepsilon_m \left[1 - (r_{mol}/r_m) \right]^4 \right\}$$
[4.11]

Para poros cilíndricos podemos utilizar as seguintes relações para a variação das macro e micro porosidades com os raios dos macro e micro poros:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^o (r_i/r_i^o)^2 \qquad i = M, m. \qquad [4.12]$$

A taxa de reação por volume de catalisador é dada como função da taxa de demetalização como sendo

$$\Re = 2 \left[\frac{\varepsilon_M}{r_M} + \frac{\varepsilon_m}{r_m} \right] g(c)$$
[4.13]

Sendo:
$$g(c) = kc$$
 [k] = m/s [4.14]

Sendo g(c) a taxa por unidade de área de catalisador

O diagrama da partícula de catalisador considerada no modelo cinético é ilustrado abaixo



Fig.: 4.3 Balanço de massa no catalisador

O balanço de massa na partícula é modelado do modo apresentado a seguir

$$F_M(\mathbf{x}) + \hat{\mathbf{r}}_M \, dW = F_M(\mathbf{x} + d\mathbf{x}) \tag{4.15}$$

$$dW = \rho_p dV = \rho_p A dx \tag{4.16}$$

$$dF_M = \hat{r}_M \rho_P A dx \tag{4.17}$$

$$F_M = -A \cdot D_e \cdot \frac{dC_M}{dx}$$
[4.18]

$$\frac{dF_M}{dx} = \frac{d\left[-A \cdot D_e \cdot \frac{dC_M}{dx}\right]}{dx} = \hat{r}_M \rho_P A, \qquad [4.19]$$

$$\widehat{r}_M = -\widehat{k}_{hdm}C_M \tag{4.20}$$

$$\frac{d\left[D_{e}\frac{dC_{M}}{dx}\right]}{dx} = \rho_{p}\hat{k}_{hoin}C_{M}, \qquad [\hat{k}_{hoin}] = \frac{m^{3}}{Kg_{cot} \cdot s} \qquad [4.21]$$

Podemos escrever que:

$$\hat{k}_{hdm} \cdot \rho_p = 2 \left[\frac{\varepsilon_M}{r_M} + \frac{\varepsilon_m}{r_m} \right] k_{hdm} \quad , \quad [k_{hdm}] = \frac{m}{s}$$
[4.22]

O que nos permite escrever:

$$\frac{d}{dx}\left[D_e \cdot \frac{dC_M}{dx}\right] = \Re$$
[4.23]

Com as seguintes condições de contorno:

$$\frac{dc}{dx}\Big|_{x=0} = 0 \quad , \quad c(L_D) = c_o \qquad [4.24; 4.25]$$

sendo:

 L_D o comprimento do caminho difusional $L_D = ($ Volume do grão de catalisador) / (Área externa do grão) [4.26] C_o a concentração de metais na superfície externa do grão de catalisador

Vamos agora iniciar o estudo de como a deposição metálica influi na variação do diâmetro dos poros cilindricos do catalisador.

$$V = \pi r^2 L_D, \ dV = 2\pi \cdot r L_D dr$$
 [4.27; 4.28]

Considerando ($2 \pi r L_D$) como a área onde ocorrerá o depósito metálico (A_{dm}).

$$dm = \rho_d \cdot dV, \quad dm = -A_{dm} \cdot \rho_d \cdot dr, \quad \frac{dm}{dt} = -\frac{A_{dm} \cdot \rho_d \cdot dr}{dt} \qquad [4.29; 4.30; 4.31]$$

Sendo ρ_d a densidade do material depositado. Considerando que tudo que reage forma depósito temos que a taxa de deposição por reação química pode ser quantificada como sendo :

$$\frac{dm}{dt} = A_{dm} \cdot k_{hdm} \cdot C_M$$
[4.32]

Logo:

$$\frac{dr}{dt} = -k_{hdm} \cdot \frac{C_M}{\rho_d} = -\frac{g(c)}{\rho_d}$$
[4.33]

Uma vez que esta equação é válida tanto para microporos quanto para macroporos podemos escrever :

$$\frac{dr_i}{dt} = k_{hdm} \cdot \frac{C_M}{\rho_d} = -\frac{g(c)}{\rho_d}, \quad Com \ r_i (t=0) = r_i^o, \qquad i = M, m.$$
 [4.34]

Com base em comparações experimentais podemos considerar que :

$$(\varepsilon_M/r_M) \ll (\varepsilon_m/r_m) \tag{4.35}$$

$$r_M/r_M^o \approx 1, \quad r_m \to 0$$
 [4.36]

$$r_m^o \ll r_M^o \tag{4.37}$$

$$\varepsilon_M \approx \varepsilon_M^o$$
 [4.38]

Definindo :

$$u = \frac{c}{c_o}$$
, $\xi = \frac{x}{L_D}$, $a = \frac{\varepsilon_M^o}{\varepsilon_m^o}$, $f = \frac{r_m}{r_m^o}$ [4.39; 4.40; 4.41; 4.42]

$$p = (1-b)^4$$
, $h(u) = \frac{g(c)}{g(c_o)}$, $b = \frac{r_{mol}}{r_m^o}$ [4.43; 4.44; 4.45]

$$\theta = \frac{g(c_o) \cdot t}{r_m^o \rho_d}, \Phi^2 = \frac{2g(c_o)\tau L_D^2}{(a+p)c_o r_m^o D_{mol}}$$
[4.46; 4.47]

Substituindo estas variáveis no balanço de massa de catalisador chegamos a :

$$\frac{d}{d\xi}\left[\frac{a+f^2(1-b/f)^4}{(a+p)}\cdot\frac{du}{d\xi}\right] = \Phi^2 fh(u) \quad , \quad \xi \in (0,1)$$

$$[4.48]$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$\frac{du}{d\xi}\Big|_{\xi=0} = 0 \quad , \quad u(1) = 1$$
 [4.49; 4.50]

Quanto à deposição dos metais podemos escrever que:

$$\frac{df}{d\theta} = -h(u)$$
, $com: f(0) = 1$ [4.51; 4.52]

O fator de efetividade é dado por:

$$\eta = \frac{Taxa \ media \ dentro \ do \ poro}{Taxa \ sem \ resistenci \ a \ a \ difusao} = \frac{\frac{1}{A_{ip0}} \int g(c) \cdot dA_{ip}}{g(c_0)}$$
[4.53]

Onde A_{ip} é a área interna do poro.

Sendo :
$$dA_{ip} = 2\pi \cdot r \cdot dx$$
, $dx = L_D d\xi$ [4.54; 4.55]

$$\eta = \frac{\frac{1}{2\pi \cdot r_m^o \cdot L_D} \int_0^1 kC_M \cdot (2\pi \cdot r_m \cdot L_D) \cdot d\xi}{kC_o} = \int_0^1 \frac{r_m}{r_m^o} \cdot \frac{C_M}{C_O} \cdot d\xi = \int_0^1 f \cdot u \cdot d\xi \qquad [4.56]$$

Uma outra forma é definindo:

$$\eta = \frac{1}{\Phi^2} \left[\frac{a + f^2 (1 - b/f)^4}{(a + p)} \cdot \frac{du}{d\xi} \Big|_{\xi = 1} \right]$$
[4.57]

Integrando o balanço de massa no catalisador temos que:

$$\left[\frac{a+f^{2}(1-b/f)^{4}}{(a+p)}\cdot\frac{du}{d\xi}\Big|_{\xi=1}\right] = \int_{0}^{1}\Phi^{2}fu\,d\xi$$
[4.58]

De onde obtem-se facilmente que :

$$\eta = \int_{0}^{1} f u \,\mathrm{d}\xi$$
 [4.59]

A resolução do modelo acima consiste apenas em calcular as funções 'f' e 'u', para podermos assim calcular a efetividade do catalisador.

O Procedimento é descrito a seguir

Como já demonstramos o balanço de massa para o metal resulta em :

$$\left[\frac{a+f^2(1-b/f)^4}{(a+p)} \cdot \frac{du}{d\xi}\right] = \Phi^2 f u , \ \xi \in (0,1)$$
[4.60]

Com as seguintes condições de contorno:

$$\frac{du}{d\xi} = 0 \quad , \quad p / \xi = 0 \tag{4.61}$$

$$u = 1$$
, $p / \xi = 1$ [4.62]

Para a taxa de deposição do metal temos que:

$$\frac{df}{d\theta} = -u \tag{4.63}$$

Com a seguinte condição de contorno :

$$f = l, \ p / \theta = 0 \tag{4.64}$$

Assumindo a função ' u ' como sendo do tipo :

$$u(\xi) \approx \sum_{i=0}^{\infty} \theta^{i} u_{i}(\xi) = u_{o}(\xi) + \theta u_{1}(\xi) + \theta^{2} u_{2}(\xi) + \dots$$
 [4.65]

Substituindo a equação acima na função deposição de metais[Eq 4.63] e aplicando a sua condição de contorno temos :

$$f(\xi,\theta) \approx 1 - \theta u_o(\xi) - \frac{\theta^2}{2} u_1(\xi)...$$
[4.66]

Para $\theta \approx 0$ nós temos :

$$f(\xi,\theta) = 1,$$
 $u(\xi) = u_o(\xi),$ [4.67; 4.68]

$$\frac{d}{d\xi} \left[\frac{du_o(\xi)}{d\xi} \right] = \Phi^2 u_o(\xi)$$
[4.69]

A solução geral da equação acima é dada por :

$$u_o(\xi) = c_1 \cdot senh(\Phi\xi) + c_2 \cdot cosh(\Phi\xi)$$

$$[4.70]$$

Aplicando as condições de contorno para a concentração do metal temos que :

$$\frac{du_0}{d\xi}\Big|_{\xi=0} = 0 \quad , \quad Logo: \ c_1 = 0 \qquad [4.71; 4.72]$$

$$u_o(1) = 1$$
, Logo: $c_2 = \frac{1}{\cosh(\Phi)}$ [4.73; 4.74]

Com isto ficamos sabendo que :

$$u_o = \frac{\cosh(\Phi\xi)}{\cosh(\Phi)}$$
[4.75]

Com base nos argumentos acima podemos escrever que :

 $f(\xi) = 1 - \theta u_o \tag{4.76}$

$$u(\xi) = u_o(\xi) + \theta u_1(\xi) \tag{4.77}$$

Substituindo:

$$f(\xi) \quad e \quad \frac{d}{d\xi} \left[\frac{du_o}{d\xi} \right] = \Phi^2 u_o$$
[4.78]

Substituindo no balanço de massa para metal e rearrumando os termos temos que:

$$\frac{d^2 u_1}{d\xi^2} - \Phi^2 u_1 = q \cdot \frac{d^2 (u_o^2)}{d\xi^2} - \Phi^2 u_o^2 , \quad Sendo: \quad q = \frac{(1-b)^2 (1+b)}{(a+p)}$$
[4.79; 4.80]

Uma vez que o termo u_0 é conhecido podemos avaliar o segundo membro da equação como sendo :

$$q \cdot \frac{d^2(u_o^2)}{d\xi^2} - \Phi^2 u_o^2 = \frac{(4\theta - 1)\Phi^2 \cosh(2\Phi\xi) - \Phi^2}{\cosh(2\Phi) + 1}$$
[4.81]

Pelo método da variação de parâmetros podemos deduzir que a solução para u_1 é dada por uma soma da solução homogênea $c_1 \operatorname{senh}(\Phi\xi) + c_2 \cosh(\Phi\xi)$, com uma solução particular dada por : $\alpha \cosh(2\Phi\xi) + \beta$.

Tomando u₁ como sendo : $\alpha \cosh(2\Phi\xi) + \beta$ e substituindo na equação :

$$\frac{d^2 u_1}{d\xi^2} - \Phi^2 u_1 = q \cdot \frac{d^2 (u_o^2)}{d\xi^2} - \Phi^2 u_o^2 , \quad Sendo: \quad q = \frac{(1-b)^2 (1+b)}{(a+p)}$$
 [4.82; 4.83]

Chegamos a :

$$\frac{d^2 u_1}{d\xi^2} - \Phi^2 u_1 = 3\alpha \Phi^2 \cosh(2\Phi\xi) - \beta \Phi^2$$
[4.84]

De onde , por comparação, podemos tirar os valores de $\alpha e \beta$:

$$\alpha = \frac{\frac{1}{3}(4q-1)}{\cosh(2\Phi)+1} , \quad \beta = \frac{1}{\cosh(2\Phi)+1}$$
 [4.85; 4.86]

A solução para u₁ é então dada por :

$$u_1 = c_1 \operatorname{senh}(\Phi\xi) + c_2 \cosh(\Phi\xi) + \frac{\frac{1}{3}(4q-1)}{\cosh(2\Phi) + 1} \cosh(2\Phi\xi) + \frac{1}{\cosh(\Phi) + 1}$$
[4.87]

Aplicando as condições de contorno para o balanço do metal e rearrumando a equação resultante temos que :

$$u_{1} = (1 - u_{o}(\xi)) \left[\frac{u_{o}(\xi)}{3} (1 - 4q) + \frac{2}{3} \frac{(1 - q)}{\cosh^{2}(\Phi)} \right]$$
[4.88]

Podemos agora calcular a efetividade do catalisador com o tempo para a hidrodemetalização.

4.5 - O Problema da desativação catalítica no processo de hidrodesulfurização [16].

Calculamos anteriormente a função que descreve a deposição de metal (f), uma vez que só as moléculas que contém metal possuem a capacidade de formar depósitos, a função f será a mesma para as moléculas que contém enxofre.

Com base nos argumentos anteriormente desenvolvidos, para os sulfurados, podemos escrever que:

$$\frac{d}{d\xi} \left[\frac{a + f^2 (1 - b_{hds} / f)^4}{a + (1 - b_{hds})^4} \cdot \frac{dv}{d\xi} \right] = \Phi_{hds}^2 f v$$
[4.89]

Com as condições de contorno:

$$\frac{dv}{d\xi}\Big|_{\xi=0} = 0 \quad , \quad v(\xi=1) = 1$$
 [4.90; 4.91]

Definindo:

.

$$\Psi = \left[\frac{a + f^2 (1 - b_{hds} / f)^4}{a + (1 - b_{hds})^4}\right], \quad \text{Sendo } f = f(\theta)$$
[4.92]

Podemos fazer:

$$\Psi = \Psi[f(\xi,\theta)] = \Psi_o(\xi) + \Psi_1(\xi) \cdot \theta + \Psi_2(\xi) \cdot \frac{\theta^2}{2} + \dots$$
[4.93]

$$\Psi_o = \Psi(\theta = 0) = 1$$
, pois $f(\theta = 0) = 1$ [4.94; 4.95]

$$\Psi_{1} = \frac{\partial \Psi[f(\xi,\theta)]}{\partial \theta}\Big|_{\theta=0} = \left[\frac{d\Psi}{df} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}\right]_{\theta=0} = \left[\frac{2 \cdot (1+b_{hab}) \cdot (1-b_{hab})^{3}}{a+(1-b_{hab})^{4}}\right] \cdot (-u_{o}) \qquad [4.96]$$

$$\Psi_{2} = \frac{d[d\Psi / d\theta]}{d\theta} \bigg|_{\theta=0} = \frac{d}{d\theta} \bigg[\frac{d\Psi}{df} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} \bigg]_{\theta=0} = \bigg[\frac{d[d\Psi / df]}{d\theta} \cdot \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{d[\partial f / \partial\theta]}{d\theta} \cdot \frac{d\Psi}{df} \bigg]_{\theta=0}$$

$$= \bigg[\frac{d^{2}\Psi}{df^{2}} \cdot \bigg(\frac{\partial}{\partial\theta} \bigg)^{2} + \frac{d\Psi}{df} \cdot \frac{\partial^{2}f}{\partial\theta^{2}} \bigg]_{\theta=0}$$

$$\Psi_{2} = \bigg[\frac{2 \cdot (1 - b_{hds})^{2} \cdot (1 + 2 \cdot b_{hds} + 3 \cdot b_{hds}^{2})}{a + (1 - b_{hds})^{4}} \bigg] \cdot (-u_{o})^{2} + \bigg[\frac{2 \cdot (1 + b_{hds}) \cdot (1 - b_{hds})^{3}}{a + (1 - b_{hds})^{4}} \bigg] \cdot \bigg(-\frac{u_{1}}{2} \bigg)$$

$$[4.98]$$

Definiremos q_1 , q_2 e q_3 de modo que :

$$\Psi_1 = q_1 \cdot (-u_o) \tag{4.99}$$

$$\Psi_2 = q_2 \cdot \boldsymbol{u}_o^2 + q_3 \cdot \left(-\frac{\boldsymbol{u}_1}{2}\right)$$
[4.100]

Utilizando as equações acima nas equações dos balanços temos que :

$$\frac{d}{d\xi} \left[\left(1 - q_1 \cdot u_o(\xi) \cdot \theta + \left(q_2 \cdot u_o^2(\xi) - q_3 \cdot \frac{u_1(\xi)}{2} \right) \cdot \frac{\theta^2}{2} \right) \cdot \frac{dv}{d\xi} \right] \cong \Phi_{hds}^2 \left(1 - u_o(\xi) \cdot \theta - u_1(\xi) \frac{\theta^2}{2} \right) v \qquad [4.101]$$

Assim como fizemos : $u(\xi,\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n(\xi) \cdot \theta^n$ [4.102], faremos : $v(\xi,\theta) = \sum_{n=0}^{\infty} v_n(\xi) \cdot \theta^n$ [4.103], truncando a série em θ^2 .

Avaliando o termo $\frac{dv}{d\xi}$ e substituindo na equação temos que :

$$\frac{d}{d\xi} \left[\frac{dv_o}{d\xi} + \left(\frac{dv_1}{d\xi} - q_1 \cdot u_o(\xi) \frac{dv_o}{d\xi} \right) \cdot \theta \right] \cong \Phi_{hds}^2 \left[v_o(\xi) + \left[v_1(\xi) - u_o(\xi) v_o(\xi) \right] \cdot \theta \right]$$

$$[4.104]$$

De onde podemos tirar que:

$$\frac{d^2 v_o(\xi)}{d\xi^2} = \Phi_{hat}^2 \cdot v_o(\xi)$$
[4.105]

$$\frac{d^2 v_1(\xi)}{d\xi^2} = \Phi_{hds}^2 [v_1(\xi) - u_o(\xi) v_o(\xi)] + q_1 \cdot \left[u_o(\xi) \frac{d^2 v_o(\xi)}{d\xi^2} + \frac{du_o(\xi)}{d\xi} \cdot \frac{dv_o(\xi)}{d\xi} \right]$$
(4.106]

Com as seguintes condições de contorno:

$$Em \ \xi = 1 : v_o = 1 \ e \ v_1 = 0 \qquad [4.107; 4.108; 4.109]$$

$$Em \ \xi = 0 \ : \ \frac{dv_o}{d\xi} = 0 \ e \ \frac{dv_1}{d\xi} = 0$$
 [4.110; 4.111; 4.112]

De onde se pode, não muito facilmente, calcular as expressões para $v_o e v_1$.

$$v_o(\xi) = \frac{\cosh(\Phi_{hds}\xi)}{\cosh(\Phi_{hds})}$$
[4.113]

$$v_{l}(\xi) = \frac{\Phi_{hds} \left[2 \cdot \Phi_{hds}^{2} \cdot (2 \cdot q_{hds} - l) - 2 \cdot \Phi_{hdm}^{2} \cdot q_{hds} \right]}{\Phi_{hdm} \cdot \left[4 \cdot \Phi_{hds}^{2} - \Phi_{hdm}^{2} \right]} \cdot \left[\frac{\sinh(\Phi_{hdm}\xi)}{\cosh(\Phi_{hdm})} \cdot \frac{\sinh(\Phi_{hds}\xi)}{\cosh(\Phi_{hds})} - v_{o}(\xi) \cdot tgh(\Phi_{hdm}) \cdot tgh(\Phi_{hds}) \right] + \frac{\Phi_{hds}^{2} (2 \cdot q_{hds} + l)}{4 \cdot \Phi_{hds}^{2} - \Phi_{hdm}^{2}} \cdot v_{o}(\xi) \cdot \left[u_{o}(\xi) - l \right] \quad , \qquad q_{hds} = \frac{(1 + b_{hds}) \cdot (1 - b_{hds})^{2}}{a + (1 - b_{hds})^{4}} \qquad [4.114; 4.115]$$

Temos agora a função v e assim podemos saber o efeito da efetividade do catalisador sobre a hidrodessufurização.

Observe que para podermos calcular a efetividade do catalisador nos dois casos é necessário conhecer a concentração média da espécie no sistema, no entanto a concentração média só pode ser obtida a partir da efetividade, o que sugere um problema iterativo.

Descrição do problema iterativo:



Fig.: 4.4 - Algoritmo para cálculo da efetividade do catalisador

Capítulo – 5

O modelo fluidodinâmico

Este capítulo demonstra o modelo fluidodinâmico utilizado assim como as considerações envolvidas em sua síntese.

5.1 - Dedução da equação da continuidade para sistemas bifásicos

A vazão que entra no volume de controle é composta de duas fases, a fase densa que é constituída pela mistura do líquido com as finas partículas sólidas de catalisador, formando uma pseudofase homogênea líquida, e a fase gasosa constituída por bolhas de hidrogênio que cruzam a fase densa em sentido ascendente formando com esta um sistema bifásico.

Os fluxos do sistema são motivados por transferência de quantidade de movimento e difusão molecular uma vez que a concentração de gás dentro da mistura varia com a posição. Então temos.

- Balanço para o líquido (L):

- Direção axial (eixo z):

Entrada:

Saída:

$$(u_{zL}\rho_L)\Big|_z dA_{zL} - D\frac{\partial C_L}{\partial z}\Big|_z dA_{zL} \quad [5.1] \quad (u_{zL}\rho_L)\Big|_{z+dz} dA_{zL} - D\frac{\partial C_L}{\partial z}\Big|_{z+dz} dA_{zL} \quad [5.2]$$

 $dA_{zL} \rightarrow$ Fração da área do volume de controle, utilizada para a entrada somente de líquido. A outra fração desta área é utilizada para a entrada somente de gás.

$$dA_{zL} = \frac{dV_L}{dz}$$
[5.3]

 $dV_L \rightarrow$ Fração de volume ocupada pelo líquido em um volume de controle do meio reacional.

Sendo o holdup do líquido (ϵ_L), a fração do volume , em um volume de controle, ocupado pelo líquido, podemos escrever que:

$$\varepsilon_L = \frac{dV_L}{dV} \rightarrow dV_L = \varepsilon_L dV$$
 [5.4] logo: $dA_{zL} = \frac{\varepsilon_L dV}{dz} = \varepsilon_L dA_z$ [5.5]

A concentração de líquido, em um volume de controle, pode ser então dada como sendo:

$$C_{L} = \frac{\partial m_{L}}{dV} = \frac{\rho_{L} dV_{L}}{dV} = \varepsilon_{L} \rho_{L}$$
[5.6]

Podemos então escrever que:

Entrada:

$$\left(u_{zL}\rho_{L}\varepsilon_{L}\right)|_{z}rd\alpha dr - \left(D\varepsilon_{L}\frac{\partial(\rho_{L}\varepsilon_{L})}{\partial z}\right)|_{z}rd\alpha dr \qquad [5.7]$$

Saída:

$$(u_{zL}\rho_{L}\varepsilon_{L})\Big|_{z+dz}rd\alpha dr - \left(D\varepsilon_{L}\frac{\partial(\rho_{L}\varepsilon_{L})}{\partial z}\right)\Big|_{z+dz}rd\alpha dr \qquad [5.8]$$

- Direção radial (eixo r):

Entrada :

Saída:

$$(u_{rL}\rho_{L}dA_{rL})\Big|_{r} - D\left(\frac{\partial C_{L}}{\partial r}dA_{rL}\right)\Big|_{r} \quad [5.9] \quad (u_{rL}\rho_{L}dA_{rL})\Big|_{r+dr} - D\left(\frac{\partial C_{L}}{\partial r}dA_{rL}\right)\Big|_{r+dr} \quad [5.10]$$

Utilizando os argumentos anteriores para área molhada e concentração de líquido temos que:

$$dA_{rL} = \frac{dV_L}{dr} = \frac{\varepsilon_L dV}{dr} = \varepsilon_L dA_r$$
[5.11]

Podemos então escrever que:

Entrada :

$$(u_{rL}\rho_{L}\varepsilon_{r}r)|_{r}d\alpha dz - \left(Dr\varepsilon_{L}\frac{\partial(\rho_{L}\varepsilon_{L})}{\partial r}\right)|_{r}d\alpha dz \qquad [5.12]$$

Saída:

$$\left(u_{rL}\rho_{L}\varepsilon_{r}r\right)\Big|_{r+\dot{a}r}d\alpha dz - \left(Dr\varepsilon_{L}\frac{\partial(\rho_{L}\varepsilon_{L})}{\partial r}\right)\Big|_{r+\dot{a}r}d\alpha dz \qquad [5.13]$$

A taxa de transferência de massa do gás contido na bolha para o líquido uma vez que o gás dissolvido no líquido está em constante consumo devido às reações químicas, pode ser modelado como sendo:

$$N_{H_2} = k_{Interchange} a_{bubble} (C_{H_2,G} - C_{H_2,L}) = k_I a_B (C_{H_2,G} - C_{H_2,L})$$
[5.14]

Onde: $k_{Interchange} \rightarrow$ Coeficiente de transferência de massa (m/s). $a_{bubble} \rightarrow$ m² de interface bolha-líquido / m³ de mistura reacional.

Sendo o volume de controle dado por $dV = rdrdzd\alpha$ [5.15] e aplicando um balanço de massa neste volume, entrada + geração - saída = acúmulo, de acordo com as vazões acima definidas temos que:

[5.16]

$$\begin{aligned} (u_{zL}\rho_{L}\varepsilon_{L})\Big|_{z}rd\alpha dr - \left(D\varepsilon_{L}\frac{\partial(\rho_{L}\varepsilon_{L})}{\partial z}\right)\Big|_{z}rd\alpha dr + (u_{rL}\rho_{L}\varepsilon_{r}r)\Big|_{r}d\alpha dz - \left(Dr\varepsilon_{L}\frac{\partial(\rho_{L}\varepsilon_{L})}{\partial r}\right)\Big|_{r}d\alpha dz + \\ k_{I}a_{B}(C_{H_{2},G} - C_{H_{2},L})rdrd\alpha dz - (u_{zL}\rho_{L}\varepsilon_{L})\Big|_{z+dz}rd\alpha dr + \left(D\varepsilon_{L}\frac{\partial(\rho_{L}\varepsilon_{L})}{\partial z}\right)\Big|_{z+dz}rd\alpha dr - (u_{rL}\rho_{L}\varepsilon_{r}r)\Big|_{r+dr}d\alpha dz + \\ \left(Dr\varepsilon_{L}\frac{\partial(\rho_{L}\varepsilon_{L})}{\partial r}\right)\Big|_{r+dz}d\alpha dz = 0\end{aligned}$$

De onde finalmente chegamos a:

[5.17]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(D\varepsilon_L \frac{\partial(\rho_L \varepsilon_L)}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr\varepsilon_L \frac{\partial(\rho_L \varepsilon_L)}{\partial r} \right) - \frac{\partial(u_{zL} \rho_L \varepsilon_L)}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(ru_{rL} \rho_L \varepsilon_L)}{\partial r} + k_1 a_B (C_{H_2,G} - C_{H_2,L}) = 0$$

Que é a equação da continuidade, para fase líquida, em sistemas bifásicos. Utilizando um procedimento análogo temos que para a fase gasosa a equação se torna:

[5.18]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(D\varepsilon_{g} \frac{\partial(\rho_{g}\varepsilon_{g})}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr\varepsilon_{g} \frac{\partial(\rho_{g}\varepsilon_{g})}{\partial r} \right) - \frac{\partial(u_{zG}\rho_{g}\varepsilon_{g})}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(ru_{rG}\rho_{g}\varepsilon_{g})}{\partial r} - k_{I}a_{B}(C_{H_{2},G} - C_{H_{2},L}) = 0$$

Temos então o balanço de massa geral para o sistema.

5.2 - Balanço de massa para as espécies químicas constituintes da fase líquida

Com base na dedução anterior, um balanço de massa para uma dada espécie 'A' pode ser escrito como:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(D\varepsilon_L \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr\varepsilon_L \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) - \frac{\partial (u_{zL}\varepsilon_L C_A)}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (ru_{rL}\varepsilon_L C_A)}{\partial r} + r_A = 0$$
[5.19]

Aplicando o balanço de massa à rede cinética considerada temos que:

Para aromáticos pesados, [5.20]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D\varepsilon_L \frac{\partial C_{Ah}}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D\varepsilon_L r \frac{\partial C_{Ah}}{\partial r} \right] - \frac{\partial (u_z \varepsilon_L C_{Ah})}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (ru_r \varepsilon_L C_{Ah})}{\partial r} - (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \varepsilon_L C_{Ah} = 0$$

Para aromáticos leves, [5.21]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D\varepsilon_L \frac{\partial C_{Al}}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D\varepsilon_L r \frac{\partial C_{Al}}{\partial r} \right] - \frac{\partial (u_z \varepsilon_L C_{Al})}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (ru_r \varepsilon_L C_{Al})}{\partial r} + \varepsilon_L (k_2 C_{Ah} - k_9 C_{Al}) = 0$$

Para naftênicos pesados, [5.22]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D\varepsilon_L \frac{\partial C_{Nh}}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D\varepsilon_L r \frac{\partial C_{Nh}}{\partial r} \right] - \frac{\partial (u_z \varepsilon_L C_{Nh})}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (r u_r \varepsilon_L C_{Nh})}{\partial r} + \varepsilon_L (k_1 C_{Ah} - k_6 C_{Nh} - k_7 C_{Nh}) = 0$$

Para parafinas pesadas, [5.23]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D\varepsilon_L \frac{\partial C_{Ph}}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D\varepsilon_L r \frac{\partial C_{Ph}}{\partial r} \right] - \frac{\partial (u_z \varepsilon_L C_{Ph})}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (r u_r \varepsilon_L C_{Ph})}{\partial r} + \varepsilon_L (k_3 C_{Ah} - k_8 C_{Ph}) = 0$$

Para naftênicos leves, [5.24]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D\varepsilon_L \frac{\partial C_M}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D\varepsilon_L r \frac{\partial C_M}{\partial r} \right] - \frac{\partial (u_z \varepsilon_L C_M)}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (r u_r \varepsilon_L C_M)}{\partial r} + \varepsilon_L (k_s C_{Ah} + k_s C_{Nh} + k_s C_{Al} - k_{10} C_{Nl}) = 0$$

Para parafinas leves, [5.25]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D\varepsilon_L \frac{\partial C_{Pl}}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D\varepsilon_L r \frac{\partial C_{Pl}}{\partial r} \right] - \frac{\partial (u_z \varepsilon_L C_{Pl})}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (r u_r \varepsilon_L C_{Pl})}{\partial r} + \varepsilon_L (k_4 C_{Ah} + k_7 C_{Nh} + k_8 C_{Ph} + k_{10} C_{Nl}) = 0$$

Vamos agora aplicar o balanço de massa às reações catalíticas, independentes, não controladas por difusão, abaixo:



Fig.: 5.1 Reações de hidrodenitrogenação e hidrodeoxigenação

Onde: $N \rightarrow Nitrogenados$, $O \rightarrow Oxigenados$

Para nitrogenados, [5.26]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D\varepsilon_L \frac{\partial C_N}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[Dr\varepsilon_L \frac{\partial C_N}{\partial r} \right] - \frac{\partial (u_z \varepsilon_L C_N)}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (ru_r \varepsilon_L C_N)}{\partial r} - \rho_{Bulk} k_{hdn} C_N = 0$$

Para oxigenados, [5.27]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D\varepsilon_L \frac{\partial C_O}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[Dr\varepsilon_L \frac{\partial C_O}{\partial r} \right] - \frac{\partial (u_z \varepsilon_L C_O)}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (ru_r \varepsilon_L C_O)}{\partial r} - \rho_{Bulk} k_{hdo} C_O = 0$$

Vamos agora aplicar o balanço de massa às reações catalíticas, controladas por difusão, abaixo:



Fig.: 5.2 Reações de hidrodemetalização e hidrodesulfurização

Onde: $M \rightarrow Organometálicos, S \rightarrow Sulfurados$

Para organometálicos, [5.28]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D\varepsilon_L \frac{\partial C_M}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[Dr\varepsilon_L \frac{\partial C_M}{\partial r} \right] - \frac{\partial (u_z \varepsilon_L C_M)}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (ru_r \varepsilon_L C_M)}{\partial r} - \rho_{Bulk} \left[\frac{k_L a_{sc} \eta k_{holm}}{\eta k_{holm} + k_L a_{sc}} \right] C_M = 0$$

Para sulfurados, [5.29]

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D\varepsilon_L \frac{\partial C_S}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[Dr\varepsilon_L \frac{\partial C_S}{\partial r} \right] - \frac{\partial (u_z \varepsilon_L C_S)}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (ru_r \varepsilon_L C_S)}{\partial r} - \rho_{Bulk} \left[\frac{k_L a_{sc} \eta k_{hds}}{\eta k_{hds} + k_L a_{sc}} \right] C_S = 0$$

Onde: $k_L \rightarrow$ Coeficiente de transferência de massa da solução para o catalisador. $a_{sc} \rightarrow$ Área volumétrica do catalisador, $\eta \rightarrow$ Efetividade do catalisador

5.3 - A distribuição de sólidos na massa reacional:

Aplicando o balanço de massa a uma espécie não reativa e considerando a influência de uma velocidade de sedimentação temos que:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(D_{Sd} \varepsilon_L \frac{\partial C_{Sd}}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{Sd} r \varepsilon_L \frac{\partial C_{Sd}}{\partial r} \right) - \frac{\partial \left[(u_{zL} - u_{sed.}) \varepsilon_L C_{Sd} \right]}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial \left[r (u_{rL} \varepsilon_L C_{Sd}) \right]}{\partial r} = 0 \quad [5.30]$$

Onde: $D_S \rightarrow$ Coeficiente de dispersão das partículas de catalisador

 $C_{Sd} \rightarrow Concentração de sólidos$

- $u_{zL} \rightarrow$ Velocidade axial do líquido no qual as partículas estão dispersas
- $u_{sed.} \rightarrow Velocidade de sedimentação das partículas$

5.4 - Dedução da equação da conservação de momentum para sistemas bifásicos

A lei de conservação de momentum para um volume de controle pode ser expressa como abaixo:

$$\sum F = \frac{\partial(mv)}{\partial t}$$
[5.31]

O somatório de forças de deformação atuando sobre um volume de controle fluido, em coordenadas cilíndricas, é representado por:



Fig.: 5.3 Distribuição de tensões para um volume de controle em coordenadas cilíndricas

O balanço de força no sistema acima resulta em:

Na direção z:

$$\sum dF_{z:Deform.} = (\tau_{zz}|_{z+dz} - \tau_{zz}|_{z})rd\alpha dr + (S_{\alpha z}|_{\alpha+d\alpha} - S_{\alpha z}|_{\alpha})drdz + (S_{rz}|_{r+dr}r|_{r+dr} - S_{rz}|_{r}r|_{r})d\alpha dz + (-P_{zz}|_{z+dz} + P_{zz}|_{z})rd\alpha dr + \rho rd\alpha drdzg_{z}$$

$$(5.32)$$

- Na direção r:

$$\sum dF_{r:Deform.} = (\tau_{rr}\big|_{r+dr} r\big|_{r+dr} - \tau_{rr}\big|_{r} r\big|_{r})d\alpha dz + (S_{\alpha r}\big|_{\alpha+d\alpha} - S_{\alpha r}\big|_{\alpha})dr dz + (S_{zr}\big|_{z+dz} - S_{zr}\big|_{z})r d\alpha dr + (-P_{rr}\big|_{r+dr} r\big|_{r+dr} r\big|_{r+dr} + P_{rr}\big|_{r} r\big|_{r})d\alpha dz + \rho r d\alpha dr dzg_{r}$$

$$[5.33]$$

Uma forma conveniente de escrever o balanço de momentum é dada como segue:

$$\frac{\sum dF}{dV} = \frac{1}{dV} \frac{\partial(mv)}{\partial t}$$
[5.34]

Aplicando a equação acima podemos obter que:

- Na direção z:

$$\frac{1}{rd\alpha dr dz} \sum dF_{z:Deform.} = \frac{(\tau_{zz}|_{z+dz} - \tau_{zz}|_z)}{dz} + \frac{1}{r} \frac{(S_{\alpha z}|_{\alpha+d\alpha} - S_{\alpha z}|_{\alpha})}{d\alpha} + \frac{1}{r} \frac{(S_{rz}|_{r+dr} r|_{r+dr} - S_{rz}|_{r} r|_{r})}{dr} + \frac{(S_{rz}|_{z+dz} r|_{r} r|_{r})}{dr} + \frac{(S_{rz}|_{z+dz} r|_{r} r|_{r})}{dr} + \frac{(S_{rz}|_{z+dz} r|_{r} r|_{r})}{dr} + \frac{(S_{rz}|_{r} r|_{r})}{dr} + \frac{(S_{rz}|_{r})}{dr} + \frac{($$

- Na direção r:

$$\frac{1}{rd\alpha dz dr} \sum dF_{r:Deform.} = \frac{1}{r} \frac{(\tau_r |_{r+dr} r|_{r+dr} - \tau_r |_r r|_r)}{dr} + \frac{1}{r} \frac{(S_{\alpha r} |_{\alpha+d\alpha} - S_{\alpha r} |_{\alpha})}{d\alpha} + \frac{(S_{zr} |_{z+dz} - S_{zr} |_z)}{(I_r - S_{zr} |_z)} + \frac{(-P_r |_{r+dr} r|_{r+dr} + P_r |_r r|_r)}{dr} + \rho g_r$$

$$\frac{1}{rd\alpha dz dr} \sum dF_{r:Deform.} = \frac{1}{r} \frac{\partial (r\tau_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial S_{\alpha r}}{\partial \alpha} + \frac{\partial S_{rz}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial (rP_r)}{\partial r} + \rho g_r$$
[5.38]
O termo da força de fricção entre as fases sobre o volume é dado por [6]:

$$\frac{dF_{Friccao}}{dV} = C_W \varepsilon_G \varepsilon_L (u_{(zou r)_G} - u_{(zou r)_L}) \qquad [5.39] \qquad \left[\frac{kg}{m^3 s}\right] [1] [1] \left[\frac{m}{s}\right] = \left[\frac{kg}{m^2 s^2}\right] = \left[\frac{F}{m^3}\right]$$

Uma vez que a velocidade do gás é bem maior que a velocidade do líquido, é de se supor que o líquido recebe momentum do gás. Logo para a fase líquida (suspensão) e gasosa:

$$\frac{dF_{Friccao,L}}{dV} = C_W \varepsilon_G \varepsilon_L (u_{(zour)G} - u_{(zour)L}) \qquad \qquad \frac{dF_{Friccao,G}}{dV} = -C_W \varepsilon_G \varepsilon_L (u_{(zour)G} - u_{(zour)L})$$

Aplicando o conceito de área molhada, $(dA_k = \varepsilon_k dA)$ [5.42], previamente demonstrado, às equações desenvolvidas temos que:

- Na direção z:

Para o líquido:

[5.43]

$$\left[\frac{\sum dF_{Deform}}{dV} + \frac{dF_{Friccao}}{dV}\right]_{L} = \frac{1}{dV}\sum dF_{L} = \frac{\partial(\varepsilon_{L}\tau_{z})_{L}}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_{L}S_{az})_{L}}{d\alpha} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_{L}rS_{rz})_{L}}{\partial r} - \frac{\partial(\varepsilon_{L}P)}{\partial z} + \varepsilon_{L}\rho_{L}g_{z} + C_{W}\varepsilon_{G}\varepsilon_{L}(u_{z,G} - u_{z,L})$$

Para o gás:

[5.44]

$$\left[\frac{\sum dF_{Deform}}{dV} - \frac{dF_{Friccoo}}{dV}\right]_{G} = \frac{1}{dV}\sum dF_{G} = \frac{\partial(\varepsilon_{G}\tau_{z})_{G}}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_{G}S_{z})_{G}}{d\alpha} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_{G}rS_{z})_{G}}{\partial r} - \frac{\partial(\varepsilon_{G}P)}{\partial z} + \varepsilon_{G}\rho_{G}g_{z} - C_{W}\varepsilon_{G}\varepsilon_{L}(u_{z,G} - u_{z,L})$$

Na direção radial existe a presença de uma força originada pela influência dos gradientes de velocidade relativa que atuam no corpo da bolha. Esta força, Magnus force (F_{mg}) , pode ser quantificada como:

$$\frac{dF_{Mg}}{dV} = C_M \varepsilon_G \varepsilon_L \rho_L (u_{z,G} - u_{z,L}) \frac{\partial u_{z,L}}{\partial r} \qquad [5.45] \qquad [1][1][1] \left[\frac{kg}{m^3}\right] \left[\frac{m}{s}\right] \left[\frac{m}{m \cdot s}\right] = \left[\frac{kg}{m^2 s^2}\right] = \left[\frac{F}{m^3}\right]$$

Como esta força atua transversalmente sob a bolha, a bolha acaba recebendo momentum devido a atuação desta força no sistema, enquanto o líquido perde. Logo:

$$\left[\frac{dF_{Mg}}{dV}\right]_{L} = -C_{M}\varepsilon_{G}\varepsilon_{L}\rho_{L}(u_{z,G} - u_{z,L})\frac{\partial u_{z,L}}{\partial r} \qquad \left[\frac{dF_{Mg}}{dV}\right]_{G} = C_{M}\varepsilon_{G}\varepsilon_{L}\rho_{L}(u_{z,G} - u_{z,L})\frac{\partial u_{z,L}}{\partial r}$$

- Na direção r:

Para o líquido:

$$\left[\frac{\sum dF_{Deform}}{dV} + \frac{dF_{Friccao}}{dV} - \frac{dF_{Mg}}{dV}\right]_{L} = \frac{1}{dV}\sum dF_{L} = \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_{L}r\tau_{r})_{L}}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_{L}S_{\alpha r})_{L}}{\partial\alpha} + \frac{\partial(\varepsilon_{L}S_{rz})_{L}}{\partial z} - \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_{L}rP_{rr})}{\partial r} + \varepsilon_{L}\rho_{L}g_{r} + C_{W}\varepsilon_{G}\varepsilon_{L}(u_{r,G} - u_{r,L}) - C_{M}\varepsilon_{G}\varepsilon_{L}\rho_{L}(u_{z,G} - u_{z,L})\frac{\partial u_{z,L}}{\partial r}$$

$$[5.48]$$

Para o gás:

$$\begin{bmatrix} \frac{\sum dF_{Deform}}{dV} - \frac{dF_{Friccao}}{dV} + \frac{dF_{Mg}}{dV} \end{bmatrix}_{G} = \frac{1}{dV} \sum dF_{G} = \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_{G} r \tau_{r})_{G}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_{G} S_{ar})_{G}}{\partial \alpha} + \frac{\partial(\varepsilon_{G} S_{r})_{G}}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_{G} r P_{r})}{\partial r}.$$

$$\varepsilon_{G} \rho_{G} g_{r} - C_{W} \varepsilon_{G} \varepsilon_{L} (u_{r,G} - u_{r,L}) + C_{M} \varepsilon_{G} \varepsilon_{L} \rho_{L} (u_{z,G} - u_{z,L}) \frac{\partial u_{z,L}}{\partial r}$$
[5.49]

Vamos agora inserir as tensões tangenciais e normais, considerando as fases incompressíveis, nas formulas desenvolvidas acima. São dadas por [21].

$$\tau_{r\alpha} = \tau_{\alpha r} = \mu \left[r \frac{\partial (u_{\alpha} / r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_{r}}{\partial \alpha} \right] \qquad \qquad \tau_{\alpha z} = \tau_{z\alpha} = \mu \left[\frac{\partial u_{\alpha}}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_{z}}{\partial \alpha} \right]$$

$$\tau_{zr} = \tau_{rz} = \mu \left[\frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z} \right] \qquad \qquad \tau_{\alpha\alpha} = 2\mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_\alpha}{\partial \alpha} + \frac{u_r}{r} \right)$$

Substituindo as tensões acima nas equações até agora demonstradas, considerando simetria axial $(u_{\alpha} = 0, \partial(\sim)/\partial \alpha = 0)$ e observando que, devido a distribuição de pressão, podemos fazer:

$$-\frac{1}{r}\frac{\partial(r\varepsilon P)}{\partial r} = -\left[\varepsilon\frac{P}{r} + \frac{\partial(P\varepsilon)}{\partial r}\right] = -\left[\varepsilon\frac{\tau_{\alpha\alpha}}{r} + \frac{\partial(P\varepsilon)}{\partial r}\right]$$
[5.57]

Temos então as expressões finais para o somatório das forças atuantes sob um volume de controle fluido em um sistema bifásico.

- Na direção z:

Para o líquido:

$$\left[\frac{\sum dF_{Deform.}}{dV} + \frac{dF_{Friccao}}{dV}\right]_{L} = \frac{1}{dV}\sum dF_{L} = 2\frac{\partial [\varepsilon_{L}\mu(\partial u_{z}/\partial z)]_{L}}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial [\varepsilon_{L}r\mu(\partial u_{z}/\partial r)]_{L}}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial [\varepsilon_{L}r\mu(\partial u_{z}/\partial r)]_{L}}$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial [\varepsilon_L r \mu (\partial u_r / \partial z)]_L}{\partial r} - \frac{\partial (\varepsilon_L P)}{\partial z} + \varepsilon_L \rho_L g_z + C_W \varepsilon_G \varepsilon_L (u_{z,G} - u_{z,L})$$
[5.58]

Para o gás:

$$\left[\frac{\sum dF_{Deform}}{dV} - \frac{dF_{Friccao}}{dV}\right]_{G} = \frac{1}{dV}\sum dF_{G} = 2\frac{\partial \left[\varepsilon_{G}\mu(\partial u_{z}/\partial z)\right]_{G}}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial \left[\varepsilon_{G}r\mu(\partial u_{z}/\partial r)\right]_{G}}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial \left[\varepsilon_{G} r \mu (\partial u_{r} / \partial z)\right]_{G}}{\partial r} - \frac{\partial (\varepsilon_{G} P)}{\partial z} + \varepsilon_{G} \rho_{G} g_{z} - C_{W} \varepsilon_{G} \varepsilon_{L} (u_{z,G} - u_{z,L})$$

$$[5.59]$$

- Na direção r:

Para o líquido:

$$\left[\frac{\sum dF_{Deform.}}{dV} + \frac{dF_{Friccao}}{dV} - \frac{dF_{Mg}}{dV}\right]_{L} = \frac{1}{dV}\sum dF_{L} = 2\frac{1}{r}\frac{\partial [\varepsilon_{L}r\mu(\partial u_{r}/\partial r)]_{L}}{\partial r} + \frac{\partial [(\varepsilon_{L}\mu(\partial u_{z}/\partial r)]_{L}}{\partial z} + \frac{\partial [\varepsilon_{L}\mu(\partial u_{r}/\partial r)]_{L}}$$

Para o gás:

$$\left[\frac{\sum dF_{Deform.}}{dV} - \frac{dF_{Friccao}}{dV} + \frac{dF_{Mg}}{dV}\right]_{G} = \frac{1}{dV}\sum dF_{G} = 2\frac{1}{r}\frac{\partial [\varepsilon_{G}r\mu(\partial u_{r}/\partial r)]_{G}}{\partial r} + \frac{\partial [(\varepsilon_{G}\mu(\partial u_{z}/\partial r)]_{G}}{\partial z} + \frac{\partial [\varepsilon_{G}\mu(\partial u_{r}/\partial r)]_{G}}{\partial z} + \frac{\partial [\varepsilon$$

Vamos agora estudar o termo: $\frac{\partial(mu)}{\partial t}$

Com base nas considerações anteriores, a massa que entra no volume de controle, por unidade de tempo, é dada por:

$$\rho u_{z} r d\alpha dr \Big|_{z} + \rho u_{r} r_{r} d\alpha dz \Big|_{r}$$
[5.62]

A massa que sai é dada por:

$$\left. \rho u_{z+dz} r d\alpha dr \right|_{z+dz} + \rho u_{r+dz} r_{r+dz} d\alpha dz \right|_{r+dr}$$
[5.63]

A taxa de transferência de massa do gás, contido na bolha, para o líquido, uma vez que o gás dissolvido no líquido está em constante consumo devido às reações químicas, transfere momento do gás para o líquido e pode ser modelado como sendo:

$$N_{H_2} = k_{Interchange} a_{bubble} (C_{H_2,G} - C_{H_2,L}) = k_I a_B (C_{H_2,G} - C_{H_2,L})$$
[5.64]

Onde: $k_{Interchange} \rightarrow$ Coeficiente de transferência de massa (m/s). $a_{bubble} \rightarrow$ m² de interface bolha-líquido / m³ de mistura reacional.

A massa total que entra, ou sai, do volume de controle, possui componentes de velocidade axiais e radiais. Um impulso ortogonal não altera a velocidade no eixo ortogonal ao impulso. O que nos permite escrever que:

- - Na direção z:

-Para o líquido:

[5.65]

$$\frac{\partial (mu_z)}{\partial t}\Big|_{L} = \left[\rho_L u_z r d\alpha dr\Big|_{z+\alpha z} + \rho_L u_r r d\alpha dz\Big|_{r+\alpha r}\right]_{L} \cdot u_{zL}\Big|_{z+\alpha z} - \left[\rho_L u_z r d\alpha dr\Big|_{z} + \rho_L u_r r d\alpha dz\Big|_{r}\right]_{L} \cdot u_{zL}\Big|_{z} - N_{H_z} r d\alpha dr dz \cdot u_{zG}$$

Aplicando o conceito de área molhada e dividindo pelo volume diferencial:

$$\frac{1}{dV}\frac{\partial(mu_z)}{\partial t}\Big|_L = \frac{\partial(\varepsilon_L \rho_L u_z^2)_L}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_L \rho_L r u_r u_z)_L}{\partial r} - N_{H_2} u_{zG}$$
[5.66]

-Para o gás:

$$\frac{1}{dV}\frac{\partial(mu_z)}{\partial t}\bigg|_G = \frac{\partial(\varepsilon_G\rho_G u_z^2)_G}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_G\rho_G ru_r u_z)_G}{\partial r} + N_{H_2}u_{zG}$$
[5.67]

- - Na direção r:

- Para o líquido:

[5.68]

$$\frac{\partial (mu_r)}{\partial t}\Big|_{L} = \left[\rho_L u_z r d\alpha dr\Big|_{z+dz} + \rho_L u_r r d\alpha dz\Big|_{r+dr}\Big]_{L} \cdot u_{rL}\Big|_{r+dr} - \left[\rho_L u_z r d\alpha dr\Big|_{z} + \rho_L u_r r d\alpha dz\Big|_{r}\Big]_{L} \cdot u_{rL}\Big|_{r} - N_{H_2} r d\alpha dr dz \cdot u_{rG}\Big|_{r+dr} + \rho_L u_r r d\alpha dr dz\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr} - \rho_L u_r r d\alpha dr dz\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr} + \rho_L u_r r d\alpha dr dz\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr} + \rho_L u_r r d\alpha dr dz\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr} + \rho_L u_r r d\alpha dr dz\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr}\Big|_{r+dr$$

Aplicando o conceito de área molhada e dividindo pelo volume diferencial:

$$\frac{1}{dV}\frac{\partial(mu_r)}{\partial t}\Big|_{L} = \frac{\partial(\varepsilon_L\rho_L u_z u_r)_L}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_L\rho_L r u_r^2)_L}{\partial r} - N_{H_2}u_{rG}$$

- Para o gás:

[5.70]

$$\frac{1}{dV}\frac{\partial(mu_r)}{\partial t}\bigg|_G = \frac{\partial(\varepsilon_G\rho_G u_z u_r)_G}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_G\rho_G r u_r^2)_G}{\partial r} + N_{H_2}u_{rG}$$

Podemos agora utilizar a equação:

$$\frac{\sum dF}{dV} = \frac{1}{dV} \frac{\partial(mv)}{\partial t}$$
[5.71]

O que nos dará as equações da transferência de momento em um sistema bifásico.

- Para o líquido na direção z:

$$2\frac{\partial[\varepsilon_{L}\mu_{L}(\partial u_{zL}/\partial z)]}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial[\varepsilon_{L}r\mu_{L}(\partial u_{zL}/\partial r)]}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial[\varepsilon_{L}r\mu_{L}(\partial u_{rL}/\partial z)]}{\partial r}$$
$$-\frac{\partial(\varepsilon_{L}P)}{\partial z} + \varepsilon_{L}\rho_{L}g_{z} + C_{W}\varepsilon_{G}\varepsilon_{L}(u_{z,G} - u_{z,L}) = \frac{\partial(\varepsilon_{L}\rho_{L}u_{zL}^{2})}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_{L}\rho_{L}ru_{rL}u_{zL})}{\partial r} - N_{H_{2}}u_{zG} \qquad [5.72]$$

- Para o gás na direção z:

$$2\frac{\partial[\varepsilon_{G}\mu_{G}(\partial u_{zG}/\partial z)]}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial[\varepsilon_{G}r\mu_{G}(\partial u_{zG}/\partial r)]}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial[\varepsilon_{G}r\mu_{G}(\partial u_{rG}/\partial z)]}{\partial r}$$
$$-\frac{\partial(\varepsilon_{G}P)}{\partial z} + \varepsilon_{G}\rho_{G}g_{z} - C_{W}\varepsilon_{G}\varepsilon_{L}(u_{z,G}-u_{z,L}) = \frac{\partial(\varepsilon_{G}\rho_{G}u_{zG}^{2})}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_{G}\rho_{G}ru_{rG}u_{zG})}{\partial r} + N_{H_{2}}u_{zC}$$
[5.73]

- Para o líquido na direção r:

$$2\frac{1}{r}\frac{\partial[\varepsilon_{L}r\mu_{L}(\partial u_{rL}/\partial r)]}{\partial r} + \frac{\partial[(\varepsilon_{L}\mu_{L}(\partial u_{zL}/\partial r)]}{\partial z} + \frac{\partial[\varepsilon_{L}\mu_{L}(\partial u_{rL}/\partial z)]}{\partial z}$$

$$-2\mu_{L}\varepsilon_{L}\frac{u_{rL}}{r^{2}} - \frac{\partial(P\varepsilon_{I})}{\partial r} + C_{W}\varepsilon_{G}\varepsilon_{L}(u_{r,G} - u_{r,L}) - C_{M}\varepsilon_{G}\varepsilon_{L}\rho_{L}(u_{z,G} - u_{z,L})\frac{\partial u_{z,L}}{\partial r} = \frac{\partial(\varepsilon_{L}\rho_{L}u_{zL}u_{rL})}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_{L}\rho_{L}ru_{rL})}{\partial r} - N_{L}$$

$$(5.74)$$

- Para o gás na direção r:

$$2\frac{1}{r}\frac{\partial[\varepsilon_{G}r\mu_{G}(\partial u_{rG}/\partial r)]}{\partial r} + \frac{\partial[(\varepsilon_{G}\mu_{G}(\partial u_{zG}/\partial r)]}{\partial z} + \frac{\partial[\varepsilon_{G}\mu_{G}(\partial u_{rG}/\partial z)]}{\partial z}$$

$$-2\mu_{G}\varepsilon_{G}\frac{u_{rG}}{r^{2}} - \frac{\partial(P\varepsilon_{g})}{\partial r} - C_{W}\varepsilon_{G}\varepsilon_{L}(u_{r,G}-u_{r,L}) + C_{M}\varepsilon_{G}\varepsilon_{L}\rho_{L}(u_{z,G}-u_{z,L})\frac{\partial u_{z,L}}{\partial r} = \frac{\partial(\varepsilon_{G}\rho_{G}u_{zG}u_{rG})}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial(\varepsilon_{G}\rho_{G}ru_{rG}^{2})}{\partial r} + N_{H_{2}}u_{rG}$$

$$(5.75)$$

Experimentalmente observou-se que o tipo de escoamento encontrado comumente em reatores fluidizados tipo coluna de líquido borbulhante satisfaz a condição em que o número de Schmidt aproxima-se da unidade, ou seja, o coeficiente de difusão (D) pode ser expresso como:

$$D = \frac{\mu}{\rho} \qquad [5.76] \quad \text{uma vez que} \quad Sc = \frac{difusividade \ do \ momentum}{difusividade \ da \ massa} = \frac{\mu/\rho}{D} \approx 1 \qquad [5.77]$$

O modelo de turbulência utilizado foi o modelo k-e [24], onde as viscosidades turbulentas são dadas em função da energia cinética(k) e da dissipação da energia turbulenta (e). Assim como em [6] as correlações para as viscosidades utilizadas foram

$$\mu = \mu_{lam.} + \mu_{turb.}$$
 [5.78]

$$\mu_{turb,L} = 0.09 \rho_L \frac{k_L^2}{\varepsilon_{diss}}$$
[5.79]

$$\mu_{turb,G} = \mu_{turb,L} \frac{\rho_G}{\rho_L} R_p^2$$
[5.80]

$$\rho_{lama} = \frac{\rho_L \varepsilon_L + \rho_S \varepsilon_S}{\varepsilon_L + \varepsilon_S}$$
[5.81]

Sendo Rp a razão entre as flutuações das velocidades do gás e do líquido no meio turbulento. Seu valor varia com a velocidade do gás como abaixo [6]

$$R_p = \begin{cases} \approx 1 & \text{Baixa velocidade do gas} \ (\approx 2 \text{ cm/s}) \\ \approx 1.5 & \text{Alta velocidade do gas} \ (\approx 8 \text{ cm/s}) \end{cases}$$

5.5 – O modelo de turbulência k-e

Em um dado volume de controle a energia cinética em trânsito é dada pela energia da massa que se movimenta devido à transferência de momentum e da massa motivada por fenômenos de difusão. Negligenciando variações na direção angular e utilizando o conceito de área molhada podemos escrever que:

- Na direção, por exemplo, z:

Para o líquido, sendo u_L a velocidade resultante da massa de líquido que entra no volume de controle:

Entrada:

$$\left[\left(\rho_{L}u_{zL}\varepsilon_{L}rd\alpha dr\right)\frac{u_{L}^{2}}{2}\right]_{z}-\left[D\varepsilon_{L}rd\alpha dr\frac{\partial(C_{Ec})}{\partial z}\right]_{z}$$
[5.82]

Saída:

$$\left[\left(\rho_{L}u_{zL}\varepsilon_{L}rd\alpha dr\right)\frac{u_{L}^{2}}{2}\right]_{z+dz} - \left[D\varepsilon_{L}rd\alpha dr\frac{\partial(C_{Ec})}{\partial z}\right]_{z+dz}$$

$$[5.83]$$

Onde C_{ec} é a concentração de energia cinética (J/m³)

$$[C_{Ec}] = \frac{Joule}{m^3} = \rho \frac{u_L^2}{2} = \left[\frac{kg}{m^3} \cdot \frac{m^2}{s^2}\right]$$
[5.84]

A difusão da energia cinética vem do fato de que uma massa fluida é um meio no qual o movimento pode se propagar, distribuindo a energia de movimento, inicialmente acumulada em um ponto, por toda a sua extensão.



Fig.: 5.4 Difusão de energia cinética

Substituindo o conceito de concentração de energia cinética nas equações acima temos que:

Entrada:

$$\left[\left(\rho_L u_{zL} \varepsilon_L r d\alpha dr \right) \frac{u_L^2}{2} \right]_z - \left[D \varepsilon_L r d\alpha dr \frac{\partial (\rho_L u_L^2 / 2)}{\partial z} \right]_z$$
[5.85]

Saída:

$$\left[\left(\rho_{L}u_{zL}\varepsilon_{L}rd\alpha dr\right)\frac{u_{L}^{2}}{2}\right]_{z+dz} - \left[D\varepsilon_{L}rd\alpha dr\frac{\partial(\rho_{L}u_{L}^{2}/2)}{\partial z}\right]_{z+dz}$$

$$[5.86]$$

Uma parte da energia cinética em trânsito é irreversivelmente perdida devido ao atrito entre camadas fluidas de diferentes velocidades. Este quantidade é dada, para fluidos incompressíveis, negligenciando variações angulares, como abaixo [21]:

$$[5.87]$$

$$G = -(\tilde{\tau}: \nabla \vec{u}_{(z \text{ ou } r)}) = \frac{1}{2} \mu \sum_{i} \sum_{j} \left[\frac{\partial u_{i}}{\partial x_{i}} + \frac{\partial u_{j}}{\partial x_{i}} \right]^{2} = \mu \Phi_{u} = \mu \left\{ 2 \left[\left(\frac{\partial u_{r}}{\partial r} \right)^{2} + \left(\frac{\partial u_{z}}{\partial z} \right)^{2} \right] + \left[\frac{\partial u_{r}}{\partial z} + \frac{\partial u_{z}}{\partial r} \right]^{2} \right\}$$

O que corresponde a energia cinética "perdida", devido ao atrito entre camadas fluidas de diferentes velocidades, é na verdade convertida na energia que propicia o surgimento da turbulência no sistema.

A turbulência que se faz presente no sistema implica em movimento de massa fluida, consome, dissipa, energia cinética. Este consumo pode ser modelado como sendo:

$$E_{\text{Dissipada}} = \rho \varepsilon_{\text{diss.}}$$
[5.88]

Onde Ediss. é a taxa de energia que a turbulência consome (J/kg s).

O balanço de energia mecânica então fica:

Energia cinética que entra no volume de controle devido a vazão do fluido

+

Energia cinética que entra no volume de controle devido a difusão de energia mecânica no meio (ondas transmitem energia mas não transmitem matéria)

+

Energia que já está atuando dentro do volume de controle, tendo como consequência a turbulência

Energia cinética que sai do volume de controle devido a vazão do fluido

-

Energia cinética que sai do volume de controle devido a difusão de energia mecânica no meio (ondas transmitem energia mas não transmitem matéria)

Energia mecânica consumida pela turbulência do fluido.

Podemos então escrever que, para o líquido, onde ocorre a turbulência:

$$\begin{bmatrix} \left(\rho_{L}u_{zL}\varepsilon_{L}rd\alpha dr\right)\frac{u_{L}^{2}}{2}\end{bmatrix}_{z}^{2} + \begin{bmatrix} \left(\rho_{L}u_{rL}\varepsilon_{L}rd\alpha dz\right)\frac{u_{L}^{2}}{2}\end{bmatrix}_{z}^{2} - \begin{bmatrix} D\varepsilon_{L}rd\alpha dr\frac{\partial\left(\rho_{L}u_{L}^{2}/2\right)}{\partial z}\end{bmatrix}_{z}^{2} - \begin{bmatrix} D\varepsilon_{L}rd\alpha dr\frac{\partial\left(\rho_{L}u_{L}^{2}/2\right)}{\partial z}\end{bmatrix}_{z}^{2} - \begin{bmatrix} D\varepsilon_{L}rd\alpha dr\frac{\partial\left(\rho_{L}u_{L}^{2}/2\right)}{\partial z}\end{bmatrix}_{z}^{2} + \begin{bmatrix} D\varepsilon_{L}rd\alpha dr\frac{\partial\left(\rho_{L}u_{L}^{2}/2\right)}{\partial z}\end{bmatrix}_{z+dz}^{2} + \begin{bmatrix} D\varepsilon_{L}rd\alpha dr\frac{\partial\left(\rho_{L}u_{L}$$

Chamando $k = \frac{1}{2} u^2$ [5.90], podemos escrever, para a fase líquida, que:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(D\rho_L \varepsilon_L \frac{\partial k_L}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(D\rho_L \varepsilon_L r \frac{\partial k_L}{\partial r} \right) - \frac{\partial(\rho_L u_{zL} \varepsilon_L k_L)}{\partial z} - \frac{1}{r} \frac{\partial(\rho_L u_{zL} \varepsilon_L r k_L)}{\partial r} + G_L \varepsilon_L - \rho_L \varepsilon_{diss,L} \varepsilon_L = 0$$

$$[5.91]$$

Enquanto que a equação da dissipação da energia turbulenta é dada por:

$$\frac{\partial \left(\rho \varepsilon \, u_{z} \varepsilon_{Diss.}\right)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial \left(\rho \varepsilon \, r u_{r} \varepsilon_{Diss.}\right)}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu}{\sigma} \varepsilon \frac{\partial \varepsilon_{Diss}}{\partial z}\right)_{G} - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\mu}{\sigma} \varepsilon \, r \frac{\partial \varepsilon_{Diss}}{\partial r}\right) =$$
[5.92]

$$\frac{\varepsilon_{diss(L/G)}}{k_{L/G}}(1.44G - 1.92\rho_{L/G}\varepsilon_{Diss})\varepsilon$$

Onde σ é o Número turbulento de Prandlt.

A força de fricção entre as fases tem como principal consequência a não conservação da energia no escoamento de uma fase. Usualmente são utilizados modelos semi-empíricos a fim de modelar sua atuação. A seguir são apresentados alguns comentários acerca dos modelos semi-empíricos para atrito entre fases.

Inicialmente vamos admitir que a força de fricção entre duas fases seja diretamente proporcional a velocidade relativa entre as fases. Isto nos conduz a

 $F_{Fric.} \alpha \ (v_G - v_L) \qquad [5.93] \qquad \qquad \alpha \to \text{Simbolo de proporcionalidade.} \\ v \to \text{Velocidade } L_{(Liquido)_P} \ G_{(Gás)}$

Como se trata de uma força de fricção entre fases, esta força só existirá enquanto houver as duas fases. Logo:

$$F_{Fric.} \alpha \varepsilon_{k}(1 - \varepsilon_{k}) (v_{G} - v_{L}) \rightarrow F_{Fric.} \alpha \varepsilon_{L} \varepsilon_{G} (v_{G} - v_{L})$$

$$[5.94]$$

De onde se pode escrever:

$$F_{Fric.} = C_w \varepsilon_L \varepsilon_G (v_G - v_L)$$
 [5.95] $C_w \rightarrow \text{Constante de proporcionalidade}$

Além da força de atrito coexiste também uma força radial que atua entre fases, conhecida como força de Magnus.

Uma apresentação mais analítica da força de Magnus, que atua radialmente sobre as bolhas da fase gasosa, é dada a seguir [26].

A força lateral atuante em uma esfera em movimento, dotada de rotação, imersa em um campo de velocidade, é dada por:

$$\vec{F}_{Lat.} = C \rho_L (\vec{V}_{Rel.} \times \vec{\omega})$$
[5.92]

Onde:	F	:	Força lateral atuante na bolha
	С	:	Uma constante específica do sistema.
	$ ho_{\rm L}$:	Densidade do líquido no qual a bolha esta imersa.
	$V_{\text{rel.}}$:	Velocidade relativa da bolha no meio
	ω	:	Velocidade angular da bolha

Desenvolvendo a expressão temos que:

$$\vec{V}_{\text{Re}\,l.} \times \vec{\omega} = \begin{vmatrix} \vec{z} & \vec{r} & \vec{\alpha} \\ V_{\text{Re}\,l(z).} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \omega \end{vmatrix} = -(V_{\text{Re}\,l(z).}\omega)\vec{r} \qquad \vec{F}_{\text{Lat.}} = C\rho_L V_{\text{Re}\,l(z)}(-\omega) \qquad [5.93; 5.94]$$

Segundo este mesmo trabalho, a velocidade angular da bolha pode ser aproximada por:

$$\omega \approx -\frac{\partial V_L}{\partial r}$$
[5.95]

O que resulta em:

$$\vec{F}_{Lat.} = C\rho_L V_{\text{Re}\,l.(z)} \frac{\partial V_L}{\partial r} = C\rho_L (u_{zG} - u_{zL}) \frac{\partial u_{zL}}{\partial r}$$
[5.96]

Uma vez que a força desaparece quando uma das fases desaparece temos que:

$$\vec{F}_{Lat.} = C \varepsilon_L \varepsilon_G \rho_L (u_{zG} - u_{zL}) \frac{\partial u_{zL}}{\partial r}$$
[5.97]

A malha utilizada para a resolução do problema foi simplificada de uma malha tridimensional, com volumes de controle cilíndricos, para uma malha retangular bidimensional. Esta simplificação é baseada na consideração de simetria axial, segundo a qual as propriedades do escoamento não variam ao longo da coordenada angular.



Fig.: 5.5 Malha tridimensional cilíndrica

Fig.: 5.6 Malha bidimensional Retangular

Na discretização do modelo será considerado que o líquido tem a possibilidade de se difundir por toda a área do volume de controle e não somente pela área molhada. Esta consideração implica em:

$$\left(D\varepsilon_{L}\frac{\partial(\rho_{L}\varepsilon_{L})}{\partial z}\right)_{x} r d\alpha dr \equiv \left(D(\varepsilon_{L}+\varepsilon_{G})\frac{\partial(\rho_{L}\varepsilon_{L})}{\partial z}\right)_{x} r d\alpha dr \equiv \left(D\frac{\partial(\rho_{L}\varepsilon_{L})}{\partial z}\right)_{x} r d\alpha dr \qquad [5.102]$$

Capítulo – 6

A discretização do modelo

Este capítulo apresenta as equações envolvidas em sua forma discretizada, considerações pertinentes ao arranjo da malha e aos modos de interpolação.

A malha utilizada na resolução do sistema é retangular bidimensional (r,z). Sua utilização em um sistema de geometria cilíndrica foi possível devido à consideração do fenômeno da simetria axial, ou seja, não há variações nas propriedades do meio ao longo da coordenada angular. As equações foram discretizadas adotando o método dos volumes finitos. A fim de se evitar o surgimento de coeficientes negativos nos termos das matrizes, o que introduziria instabilidade no sistema, foram utilizadas diferenças centrais como função de interpolação para os termos difusivos e o esquema upwind como função de interpolação para os termos difusivos. Os termos fonte foram linearizados de modo a aumentar o peso dos termos da diagonal principal, contribuindo para a estabilidade do sistema. No arranjo de discretização foi adotado que as velocidades residem nas faces do volume de controle, enquanto que as propriedades escalares residem no centro dos volumes de controle. Isto é conveniente para malhas de geometria semelhante à considerada neste trabalho, pois as velocidades já residem nas entradas e saídas de massa do volume de controle. Coeficientes de relaxação, como em [27], foram utilizados nas equações a fim de conseguir convergência.

O esquema do volume de controle adotado, com suas fronteiras, é apresentado abaixo:



Fig.: 6.1 Volumes de controle para discretização

A discretização da equação da continuidade para a fase líquida resulta em :

•

[6.1]

$$\frac{\partial r}{2\Delta z} \Big[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)}) (\varepsilon_{L(i,j+1)} - \varepsilon_{L(i,j)}) - (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)}) (\varepsilon_{L(i,j)} - \varepsilon_{L(i,j-1)}) \Big] + \frac{\partial r}{2\Delta z} \Big[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)}) (\varepsilon_{L(i,j+1)} - \varepsilon_{L(i,j+1)}) - (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)}) (\varepsilon_{L(i,j-1)}) \Big] + \frac{\partial r}{2\Delta z} \Big] \Big]$$

$$\frac{\delta z}{2r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)}) (\varepsilon_{L(i+1,j)} - \varepsilon_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \Big] -$$

$$\frac{\delta z}{2r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)}) (\varepsilon_{L(i,j)} - \varepsilon_{L(i-1,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Big] -$$

$$\frac{\delta \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\rho}_{L}}{1} \boldsymbol{u}_{zL(i,j)} \begin{cases} \varepsilon_{L(i,j)}, & se \, \boldsymbol{u}_{zL(i,j)} > 0\\ \varepsilon_{L(i,j+1)}, se \, \boldsymbol{u}_{zL(i,j)} < 0 \end{cases} +$$

$$\frac{\delta \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\rho}_L}{1} \boldsymbol{u}_{zL(i,j-1)} \begin{cases} \varepsilon_{L(i,j-1)}, \ se \ \boldsymbol{u}_{zL(i,j-1)} > 0\\ \varepsilon_{L(i,j)}, \ se \ \boldsymbol{u}_{zL(i,j-1)} < 0 \end{cases}$$

$$\frac{\delta z \cdot \rho_L}{r_{(i,j)}} u_{rL(i,j)} (r_{(i,j)} + \delta r/2) \begin{cases} \varepsilon_{L(i,j)}, & \text{se } u_{rL(i,j)} > 0\\ \varepsilon_{L(i+1,j)}, & \text{se } u_{rL(i,j)} < 0 \end{cases} +$$

$$\frac{\delta z \cdot \rho_L}{r_{(i,j)}} u_{rL(i-1,j)} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{cases} \varepsilon_{L(i-1,j)}, & \text{se } u_{rL(i-1,j)} > 0 \\ \varepsilon_{L(i,j)}, & \text{se } u_{rL(i-1,j)} < 0 \end{cases} +$$

 $k_{I}a_{B}(C_{G,L(i,j)}-C_{G,G(i,j)})\partial r \partial z = 0$

A discretização da equação da continuidade para a fase gasosa resulta em: [6.2]

$$\begin{split} \frac{\delta r}{2\Delta z} \Big[(\mu_{G(i,j)} + \mu_{G(i,j+1)}) (\varepsilon_{G(i,j+1)} - \varepsilon_{G(i,j)}) - (\mu_{G(i,j)} + \mu_{G(i,j-1)}) (\varepsilon_{G(i,j)} - \varepsilon_{G(i,j-1)}) \Big] + \\ \frac{\delta z}{2r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{G(i+1,j)} + \mu_{G(i,j)}) (\varepsilon_{G(i+1,j)} - \varepsilon_{G(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \Big] - \\ \frac{\delta z}{2r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{G(i,j)} + \mu_{G(i-1,j)}) (\varepsilon_{G(i,j)} - \varepsilon_{G(i-1,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Big] - \\ \frac{\delta r \cdot \rho_G}{1} u_{zG(i,j)} \Big\{ \frac{\varepsilon_{G(i,j-1)}}{\varepsilon_{G(i,j+1)}}, \frac{se \, u_{zG(i,j)}}{se \, u_{zG(i,j)}} < 0 + \\ \frac{\delta r \cdot \rho_G}{1} u_{zG(i,j-1)} \Big\{ \frac{\varepsilon_{G(i,j)}}{\varepsilon_{G(i,j)}}, \frac{se \, u_{zG(i,j-1)}}{se \, u_{zG(i,j-1)}} < 0 - \\ \frac{\delta z}{r_{(i,j)}} u_{rG(i,j)} (r_{(i,j)} + \delta r/2) \Big\{ \frac{\varepsilon_{G(i,j)}}{\varepsilon_{G(i+1,j)}}, \frac{se \, u_{rG(i,j)}}{se \, u_{zG(i,j)}} < 0 + \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i+1,j)}} u_{rG(i,j)} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Big\{ \frac{\varepsilon_{G(i,j-1)}}{\varepsilon_{G(i+1,j)}}, \frac{se \, u_{zG(i,j)}}{se \, u_{rG(i,j)}} < 0 + \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}} u_{rG(i,j)} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Big\{ \frac{\varepsilon_{G(i,j-1)}}{\varepsilon_{G(i,j)}}, \frac{se \, u_{rG(i,j)}}{se \, u_{rG(i,j)}} < 0 + \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}} u_{rG(i,j)} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Big\{ \frac{\varepsilon_{G(i,j-1)}}{\varepsilon_{G(i,j)}}, \frac{se \, u_{rG(i,j)}}{se \, u_{rG(i,j)}} < 0 + \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}} (r_{G(i,j)}) (r_{G(i,j)} - \delta r/2) \Big\{ \frac{\varepsilon_{G(i,j)}}{\varepsilon_{G(i,j)}}, \frac{se \, u_{rG(i,j)}}{se \, u_{rG(i,j)}} < 0 + \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}} (r_{G(i,j)}) (r_{G(i,j)} - \delta r/2) \Big\{ \frac{\varepsilon_{G(i,j)}}{\varepsilon_{G(i,j)}}, \frac{se \, u_{rG(i,j)}}{se \, u_{rG(i,j)}} < 0 - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}} (r_{G(i,j)}) (r_{G(i,j)} - \delta r/2) \Big\{ \frac{\varepsilon_{G(i,j)}}{\varepsilon_{G(i,j)}}, \frac{se \, u_{rG(i,j)}}{se \, u_{rG(i,j)}} < 0 - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}}, \frac{\varepsilon_{G(i,j)}}{se \, u_{rG(i,j)}} < 0 - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}} (r_{G(i,j)}) (r_{G(i,j)}) - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}}, \frac{\varepsilon_{G(i,j)}}{se \, u_{rG(i,j)}} < 0 - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}} (r_{G(i,j)}) < 0 - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}}, \frac{\varepsilon_{G(i,j)}}{se \, u_{rG(i,j)}} < 0 - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}}, \frac{\varepsilon_{G(i,j)}}{se \, u_{rG(i,j)}} < 0 - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}} (r_{G(i,j)}) < 0 - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}}, \frac{\varepsilon_{G(i,j)}}{se \, u_{rG(i,j)}} < 0 - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}} (r_{G(i,j)}) < 0 - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}} (r_{G(i,j)}) < 0 - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}} < 0 - \\ \frac{\delta z}{\varepsilon_{G(i,j)}} < 0 - \\ \frac{$$

 $k_{I}a_{B}(C_{G,L(i,j)}-C_{G,G(i,j)})\partial r \partial z = 0$

A discretização da equação para a concentração de aromáticos pesados resulta em :

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} 6.3 \end{bmatrix} \\ & \frac{\delta}{4\Delta x} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)})(C_{Ah(i,j+1)} - C_{Ah(i,j)}) - \\ (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(C_{Ah(i,j)} - C_{Ah(i,j-1)}) \end{bmatrix} + \\ & \frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(C_{Ah(i+1,j)} - C_{Ah(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ & \frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i-1,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(C_{Ah(i,j)} - C_{Ah(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ & \frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)})(C_{Ah(i,j)} - C_{Ah(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ & \frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)})(C_{Ah(i,j)} - C_{Ah(i-1,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ & \frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{Ah(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{Ah(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)}) \\ C_{Ah(i,j+1)} & se \ u_{L(i,j-1)} < 0 \\ \\ & \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{L(i,j)}(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \\ C_{Ah(i+1,j)} & se \ u_{L(i,j-1)} < 0 \\ \\ & \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{L(i,j)}(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \\ C_{Ah(i+1,j)} & se \ u_{L(i,j)} < 0 \\ \\ & \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{L(i,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \\ C_{Ah(i,j)} & se \ u_{L(i-1,j)} < 0 \\ \\ & \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \end{bmatrix} + \\ & \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{L(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \\ C_{Ah(i,j)} & se \ u_{L(i-1,j)} < 0 \\ \\ & \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \end{bmatrix} + \\ & \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{L(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \\ C_{Ah(i,j)} & se \ u_{L(i-1,j)} < 0 \\ \\ & \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \end{bmatrix} + \\ & \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{L(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \\ \\ & \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

A discretização da equação para a concentração de aromáticos leves resulta em:

[6.4] $\frac{\partial \mathbf{r}}{\Delta \Delta \mathbf{z}} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)})(C_{Al(i,j+1)} - C_{Al(i,j)}) - \\ (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(C_{Al(i,j)} - C_{Al(i,j-1)}) \end{bmatrix} +$ $\frac{\partial z}{4r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)}) (\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (C_{Al(i+1,j)} - C_{Al(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \Big] \frac{\partial z}{4r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)}) (\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)}) (C_{Al(i,j)} - C_{Al(i-1,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Big] -$ $\frac{\delta r \rho_L}{2} u_{zL(i,j)} (\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)}) \begin{cases} C_{Al(i,j)}, & \text{se } u_{zL(i,j)} > 0 \\ C_{Al(i,j+1)}, & \text{se } u_{zL(i,j)} < 0 \end{cases} +$ $\frac{\delta r \rho_L}{2} u_{zL(i,j-1)} (\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i,j-1)}) \begin{cases} C_{Al(i,j-1)}, & se \ u_{zL(i,j-1)} > 0 \\ C_{Al(i,j-1)}, & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \end{cases}$ $\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i,j)} (\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \begin{cases} C_{Al(i,j)}, & \text{se } u_{rL(i,j)} > 0 \\ C_{Al(i+1,j)}, & \text{se } u_{rL(i,j)} < 0 \end{cases} \right] +$ $\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i-1,j)} (\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{cases} C_{Al(i-1,j)}, se \, u_{rL(i-1,j)} > 0 \\ C_{All(i-1,j)}, se \, u_{rL(i-1,j)} < 0 \end{cases} \right] + \frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i-1,j)} (\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \right]$ $(k_2 C_{Ah(i,j)} - k_9 C_{Al(i,j)}) \rho_L \varepsilon_{L(i,j)} \delta r \delta z = 0$

A discretização da equação para a concentração de naftenicos pesados resulta em :

$$\begin{aligned} [6.5] \\ &\frac{\delta}{4\Delta z} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)})(C_{Nh(i,j+1)} - C_{Nh(i,j)}) - \\ (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(C_{Nh(i,j)} - C_{Nh(i,j-1)}) \end{bmatrix} + \\ &\frac{\delta}{4\Delta z} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(C_{Nh(i+1,j)} - C_{Nh(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ &\frac{\delta}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)})(C_{Nh(i,j)} - C_{Nh(i-1,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ &\frac{\delta}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)})(C_{Nh(i,j)} - C_{Nh(i-1,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ &\frac{\delta r \rho_L}{2} u_{zL(i,j)}(\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)}) \\ &\frac{\delta r \rho_L}{2} u_{zL(i,j)}(\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)}) \\ &\begin{bmatrix} C_{Nh(i,j-1)}, & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \\ C_{Nh(i,j)}, & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \\ C_{Nh(i,j)}, & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \\ \end{bmatrix} + \\ &\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{uL(i,j)}(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \\ & C_{Nh(i+1,j)}, & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \\ \end{bmatrix} + \\ &\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{uL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \\ & C_{Nh(i-1,j)}, & se \ u_{zL(i-1,j)} < 0 \\ \end{bmatrix} + \\ &\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{uL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \\ & C_{Nh(i-1,j)}, & se \ u_{uL(i-1,j)} < 0 \\ \end{bmatrix} + \\ &\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{uL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \\ & C_{Nh(i-1,j)}, & se \ u_{uL(i-1,j)} < 0 \\ \end{bmatrix} + \\ &\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{uL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \\ & C_{Nh(i-1,j)}, & se \ u_{uL(i-1,j)} < 0 \\ \end{bmatrix} + \\ &\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{uL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \\ & C_{Nh(i-1,j)}, & se \ u_{uL(i-1,j)} < 0 \\ \end{bmatrix} + \\ &\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{uL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \\ & C_{Nh(i,j)}, & se \ u_{uL(i-1,j)} < 0 \\ \end{bmatrix} + \\ &\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{uL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{uj} - \delta r/2) \\ & C_{Nh(i,j)}, & se \ u_{uL(i-1,j)} < 0 \\ \end{bmatrix} + \\ &\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{uL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{uj} - \delta r/2) \\ & C_{Nh(i,j)}, & se \ u_{uL($$

A discretização da equação para a concentração de naftenicos leves resulta em :

A discretização da equação para a concentração de parafinas pesadas resulta em:

$$\begin{bmatrix} 6.7 \end{bmatrix} \\ \frac{\delta r}{4\Delta x} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)})(C_{Ph(i,j+1)} - C_{Ph(i,j)}) - \\ (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(C_{Ph(i,j)} - C_{Ph(i,j-1)}) \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(C_{Ph(i+1,j)} - C_{Ph(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ \frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)})(C_{Ph(i,j)} - C_{Ph(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ \frac{\delta r\rho_L}{2} u_{zL(i,j)}(\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)})(C_{Ph(i,j)} - C_{Ph(i-1,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ \frac{\delta r\rho_L}{2} u_{zL(i,j)}(\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)}) \begin{cases} C_{Ph(i,j)} & se \ u_{zL(i,j)} > 0 \\ C_{Ph(i,j-1)} & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \end{cases} + \\ \frac{\delta r\rho_L}{2} u_{zL(i,j-1)}(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \begin{cases} C_{Ph(i,j-1)} & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \\ C_{Ph(i+1,j)} & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{nL(i,j)}(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{cases} C_{Ph(i,j,1)} & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \\ C_{Ph(i+1,j)} & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{nL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{cases} C_{Ph(i-1,j)} & se \ u_{zL(i-1,j)} > 0 \\ C_{Ph(i-1,j)} & se \ u_{zL(i-1,j)} < 0 \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{nL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{cases} C_{Ph(i-1,j)} & se \ u_{zL(i-1,j)} > 0 \\ C_{Ph(i-1,j)} & se \ u_{zL(i-1,j)} < 0 \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{nL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{cases} C_{Ph(i-1,j)} & se \ u_{zL(i-1,j)} < 0 \\ C_{Ph(i-1,j)} & se \ u_{zL(i-1,j)} < 0 \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{nL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{cases} C_{Ph(i-1,j)} & se \ u_{zL(i-1,j)} < 0 \\ C_{Ph(i-1,j)} & se \ u_{zL(i-1,j)} < 0 \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{nL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{i,j} - \delta r/2) \end{cases} \end{cases}$$

A discretização da equação para a concentração de parafinas leves resulta em:

[6.8] $\frac{\delta r}{4\Delta z} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)})(C_{Pl(i,j+1)} - C_{Pl(i,j)}) - \\ (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(C_{Pl(i,j)} - C_{Pl(i,j-1)}) \end{bmatrix} +$ $\frac{\delta z}{4r_{i,s}\Delta r} \Big[(\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)}) (\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (C_{Pl(i+1,j)} - C_{Pl(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \Big] \frac{\partial z}{4r_{L(i,j)}} \Big[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)}) (\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)}) (C_{Pl(i,j)} - C_{Pl(i-1,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Big] -$ $\frac{\delta r \rho_L}{2} u_{zL(i,j)} (\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)}) \begin{cases} C_{Pl(i,j)}, & \text{se } u_{zL(i,j)} > 0 \\ C_{Pl(i,j+1)}, & \text{se } u_{zL(i,j)} < 0 \end{cases} +$ $\frac{\delta r \rho_L}{2} u_{zL(i,j-1)} (\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i,j-1)}) \begin{cases} C_{Pl(i,j-1)}, & se \ u_{zL(i,j-1)} > 0 \\ C_{Pl(i,j)}, & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \end{cases}$ $\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i,j)} (\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \begin{cases} C_{Pl(i,j)}, & \text{se } u_{rL(i,j)} > 0 \\ C_{Pl(i+1,j)}, & \text{se } u_{rL(i,j)} < 0 \end{cases} \right] +$ $\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i-1,j)} (\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{cases} C_{Pl(i-1,j)}, se \, u_{rL(i-1,j)} > 0 \\ C_{Pl(i-1,j)}, se \, u_{rL(i-1,j)} < 0 \end{cases} \right] +$ $(k_4 C_{Ah(i,j)} + k_7 C_{Nh(i,j)} + k_8 C_{Ph(i,j)} + k_{10} C_{Nl(i,j)}) \rho_1 \delta r \delta z = 0$

A discretização da equação para a concentração de nitrogenados resulta em:

$$\begin{split} & [6.9] \\ & \frac{\delta r}{4\Delta x} \Biggl[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)}) (\mathcal{E}_{L,(i,j)} + \mathcal{E}_{L,(i,j+1)}) (C_{N(i,j+1)} - C_{N(i,j)}) - \\ & + \\ & \frac{\delta r}{4\Delta x} \Biggl[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)}) (\mathcal{E}_{L,(i,j)} + \mathcal{E}_{L,(i,j-1)}) (C_{N(i,j)} - C_{N(i,j-1)}) \Biggr] + \\ & \frac{\delta r}{4r_{(i,j)}\Delta r} \Biggl[(\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)}) (\mathcal{E}_{L(i+1,j)} + \mathcal{E}_{L(i,j)}) (C_{N(i+1,j)} - C_{N(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \Biggr] - \\ & \frac{\delta r}{4r_{(i,j)}\Delta r} \Biggl[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)}) (\mathcal{E}_{L(i,j)} + \mathcal{E}_{L(i-1,j)}) (C_{N(i,j)} - C_{N(i-1,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Biggr] - \\ & \frac{\delta r \rho_L}{2} u_{zL(i,j)} (\mathcal{E}_{L(i,j+1)} + \mathcal{E}_{L(i,j)}) \Biggl\{ \Biggl[C_{N(i,j,h)} & se \, u_{zL(i,j)} > 0 \\ C_{N(i,j+1)}, se \, u_{zL(i,j)} < 0 + \\ & \frac{\delta r \rho_L}{2} u_{zL(i,j-1)} (\mathcal{E}_{L(i,j)} + \mathcal{E}_{L(i,j)}) \Biggr\} \Biggl\{ \Biggl[C_{N(i,j-1)}, se \, u_{zL(i,j-1)} > 0 \\ C_{N(i,j)}, se \, u_{zL(i,j-1)} < 0 - \\ & \frac{\delta r \rho_L}{2r_{(i,j)}} \Biggl[u_{zL(i,j-1)} (\mathcal{E}_{L(i+1,j)} + \mathcal{E}_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \Biggr\} \Biggl\{ \Biggl[C_{N(i,j,n)}, se \, u_{zL(i,j-1)} < 0 - \\ & \frac{\delta r \rho_L}{2r_{(i,j)}} \Biggr[u_{zL(i-1,j)} (\mathcal{E}_{L(i+1,j)} + \mathcal{E}_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Biggr\} \Biggr\{ \Biggl[C_{N(i,j,n)}, se \, u_{zL(i,j-1)} < 0 - \\ & \frac{\delta r \rho_L}{2r_{(i,j)}} \Biggr[u_{zL(i-1,j)} (\mathcal{E}_{L(i+1,j)} + \mathcal{E}_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Biggr\} \Biggr\{ \Biggl[C_{N(i,j,n)}, se \, u_{zL(i,j-1)} < 0 - \\ & \frac{\delta r \rho_L}{2r_{(i,j)}} \Biggr[u_{zL(i-1,j)} (\mathcal{E}_{L(i-1,j)} + \mathcal{E}_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Biggr\} \Biggr\{ \Biggl[C_{N(i,j,n)}, se \, u_{zL(i,j-1)} < 0 - \\ & \frac{\delta r \rho_L}{2r_{(i,j)}} \Biggr[u_{zL(i-1,j)} (\mathcal{E}_{L(i-1,j)} + \mathcal{E}_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Biggr\} \Biggl\{ \Biggl[C_{N(i,j,n)}, se \, u_{zL(i,j)} < 0 \\ & - \\ & \frac{\delta r \rho_L}{2r_{(i,j)}} \Biggr[u_{zL(i-1,j)} (\mathcal{E}_{L(i-1,j)} + \mathcal{E}_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Biggl\} \Biggl\{ \Biggl[C_{N(i,j,n)}, se \, u_{zL(i-1,j)} < 0 \\ & - \\ & \frac{\delta r \rho_L}{2r_{(i,j)}} \Biggr\} \Biggr\} \Biggr\} \Biggr\} \Biggr\} \Biggr\} \Biggr\} \Biggr\} \Biggr\}$$

A discretização da equação para a concentração de oxigenados resulta em:

$$\begin{aligned} [6.10] \\ & \frac{\delta}{4\Delta x} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)})(C_{O(i,j+1)} - C_{O(i,j)}) - \\ (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(C_{O(i,j)} - C_{O(i,j-1)}) \end{bmatrix} + \\ & \frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(C_{O(i+1,j)} - C_{O(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ & \frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i-1,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(C_{O(i+1,j)} - C_{O(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ & \frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)})(C_{O(i,j)} - C_{O(i-1,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ & \frac{\delta r\rho_L}{2} u_{zL(i,j)}(\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)}) \begin{bmatrix} C_{O(i,j)} & se \ u_{zL(i,j)} > 0 \\ C_{O(i,j+1)} & se \ u_{zL(i,j)} < 0 \end{bmatrix} + \\ & \frac{\delta r\rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{zL(i,j)}(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) r_{(i,j)} + \delta r/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{O(i,j)} & se \ u_{zL(i,j-1)} > 0 \\ C_{O(i+1,j)} & se \ u_{zL(i,j)} < 0 \end{bmatrix} + \\ & \frac{\delta x}\rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{zL(i,j)}(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{O(i,j)} & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \\ C_{O(i+1,j)} & se \ u_{zL(i,j)} < 0 \end{bmatrix} + \\ & \frac{\delta x}\rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{zL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_{O(i-1,j)} & se \ u_{zL(i-1,j)} < 0 \\ C_{O(i,j)} & se \ u_{zL(i-1,j)} < 0 \end{bmatrix} - \\ & (\rho_{bulk}k_{hdo}) \rho_L C_{O(i,j)}\delta r \delta x = 0 \end{aligned}$$

A discretização da equação para a concentração de organometálicos resulta em:

$$\begin{bmatrix} 6.11 \end{bmatrix} \\ \frac{\delta}{4\Delta x} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)})(C_{M(i,j+1)} - C_{M(i,j)}) - \\ (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(C_{M(i,j)} - C_{M(i,j-1)}) \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(C_{M(i+1,j)} - C_{M(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ \frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)})(C_{M(i,j)} - C_{M(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ \frac{\delta r\rho_{L}}{2} u_{zL(i,j)}(\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)}) \begin{bmatrix} C_{M(i,j)} & se \ u_{zL(i,j)} > 0 \\ C_{M(i,j+1)}, se \ u_{zL(i,j)} < 0 \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta r\rho_{L}}{2} u_{zL(i,j-1)}(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i,j-1)}) \begin{bmatrix} C_{M(i,j,1)}, se \ u_{zL(i,j-1)} > 0 \\ C_{M(i,j)}, se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{rL(i,j)}(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \begin{bmatrix} C_{M(i,j)}, se \ u_{zL(i,j-1)} > 0 \\ C_{M(i,j,1)}, se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{rL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{bmatrix} C_{M(i,j,1)}, se \ u_{rL(i,j)} > 0 \\ C_{N(i+1,j)}, se \ u_{rL(i,j)} < 0 \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{rL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{bmatrix} C_{N(i-1,j)}, se \ u_{rL(i-1,j)} > 0 \\ C_{N(i,j)}, se \ u_{rL(i-1,j)} < 0 \end{bmatrix} - \\ \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{rL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{bmatrix} C_{N(i-1,j)}, se \ u_{rL(i-1,j)} > 0 \\ C_{N(i,j)}, se \ u_{rL(i-1,j)} < 0 \end{bmatrix} - \\ \frac{\delta x}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{rL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{bmatrix} C_{N(i-1,j)}, se \ u_{rL(i-1,j)} > 0 \\ C_{N(i,j)}, se \ u_{rL(i-1,j)} < 0 \end{bmatrix} - \\ \rho_{BULK} \begin{bmatrix} \frac{k_L a_{sc} \eta_{hom} k_{hom}}{\eta_{hom} k_{hom}} + k_L a_{sc} \end{bmatrix} \rho_L C_{M(i,j)} \delta r \delta x = 0 \end{bmatrix}$$

A discretização da equação para a concentração de sulfurados resulta em:

[6.12]

$$\frac{\delta \mathbf{r}}{4\Delta z} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)})(C_{S(i,j+1)} - C_{S(i,j)}) - \\ (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(C_{S(i,j)} - C_{S(i,j-1)}) \end{bmatrix} +$$

$$\frac{\delta z}{4r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)}) (\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (C_{S(i+1,j)} - C_{S(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \Big] -$$

$$\frac{\delta z}{4r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)}) (\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)}) (C_{S(i,j)} - C_{S(i-1,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Big] - \frac{\delta z}{4r_{(i,j)}\Delta r} \Big] - \frac{\delta z}{4r_{(i,j)}} \Big] - \frac{\delta z}{4r_{$$

$$\frac{\delta r \rho_L}{2} u_{zL(i,j)} (\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)}) \begin{cases} C_{S(i,j)}, & \text{se } u_{zL(i,j)} > 0 \\ C_{S(i,j+1)}, & \text{se } u_{zL(i,j)} < 0 \end{cases} +$$

$$\frac{\delta r \rho_L}{2} u_{zL(i,j-1)} (\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i,j-1)}) \begin{cases} C_{s(i,j-1)}, & se \ u_{zL(i,j-1)} > 0 \\ C_{s(i,j)}, & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \end{cases}$$

$$\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i,j)} (\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \begin{cases} C_{S(i,j)}, & \text{se } u_{rL(i,j)} > 0 \\ C_{S(i+1,j)}, & \text{se } u_{rL(i,j)} < 0 \end{cases} \right] +$$

$$\frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i-1,j)} (\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{cases} C_{S(i-1,j)}, se \, u_{rL(i-1,j)} > 0 \\ C_{S(i,j)}, se \, u_{rL(i-1,j)} < 0 \end{cases} \right] -$$

$$\rho_{BULK}\left[\frac{k_L a_{sc}\eta_{hds}k_{hds}}{\eta_{hds}k_{hds}+k_L a_{sc}}\right]\rho_L C_{S(i,j)}\delta r \delta z = 0$$

A discretização da equação para a concentração de sólidos resulta em:

$$\begin{bmatrix} 6.13 \end{bmatrix} \\ \frac{\delta}{4\Delta z} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)})(C_{sd(i,j+1)} - C_{sd(i,j)}) - \\ (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(C_{sd(i,j)} - C_{sd(i,j-1)}) \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta z}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(C_{sd(i+1,j)} - C_{sd(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ \frac{\delta z}{4r_{(i,j)}\Delta r} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)})(C_{sd(i,j)} - C_{sd(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \end{bmatrix} - \\ \frac{\delta r\rho_L}{2} \begin{bmatrix} u_{sL(i,j)} - u_{ssd} \end{bmatrix} (\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)}) \begin{bmatrix} C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i,j)} - u_{ssd}] > 0 \\ C_{sd(i,j+1)}, & se[u_{sL(i,j)} - u_{ssd}] < 0 + \\ \frac{\delta r\rho_L}{2} \begin{bmatrix} u_{sL(i,j-1)} - u_{ssd} \end{bmatrix} (\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i,j-1)}) \begin{bmatrix} C_{sd(i,j-1)}, & se[u_{sL(i,j-1)} - u_{ssd}] > 0 \\ C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i,j-1)} - u_{ssd}] < 0 - \\ \frac{\delta z\rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{sL(i,j)} (\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \begin{bmatrix} C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i,j-1)} - u_{ssd}] > 0 \\ C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i,j-1)} - u_{ssd}] < 0 - \\ \frac{\delta z\rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{sL(i,j)} (\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{bmatrix} C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i,j-1)} - u_{ssd}] > 0 \\ C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i,j-1)} - u_{ssd}] < 0 - \\ \frac{\delta z\rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{sL(i,j)} (\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{bmatrix} C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i,j-1)} - u_{ssd}] > 0 \\ C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i,j-1)} - u_{ssd}] < 0 - \\ \frac{\delta z\rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{sL(i,j)} (\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{bmatrix} C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i,j-1)} - u_{ssd}] > 0 \\ C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i,j-1)} > 0 \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta z\rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{sL(i-1,j)} (\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{bmatrix} C_{sd(i-1,j)}, & se[u_{sL(i-1,j)} > 0 \\ C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i-1,j)} < 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix} + \\ \frac{\delta z\rho_L}{2r_{(i,j)}} \begin{bmatrix} u_{sL(i-1,j)} (\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{bmatrix} C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i-1,j)} > 0 \\ C_{sd(i,j)}, & se[u_{sL(i-1,j)} < 0 \end{bmatrix} \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

A discretização da equação para a energia cinética turbulenta relativa a fase líquida resulta em:

[6.14]

$$\begin{split} \frac{\delta r}{4\Delta z} & \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)})(k_{L(i,j+1)} - k_{L(i,j)}) - \\ (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(k_{L(i,j)} - k_{L(i,j-1)}) \right] + \\ \frac{\delta z}{4r_{(i,j)}\Delta r} \left[(\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(k_{L(i+1,j)} - k_{L(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \right] - \\ \frac{\delta z}{4r_{(i,j)}\Delta r} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)})(k_{L(i,j)} - k_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \right] - \\ \frac{\delta r}{2} u_{zL(i,j)}(\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)})(k_{L(i,j)} - k_{L(i-1,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \right] - \\ \frac{\delta r \rho_L}{2} u_{zL(i,j)}(\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)}) \left\{ \begin{matrix} k_{L(i,j-1)} & se \ u_{zL(i,j)} < 0 \\ k_{L(i,j+1)} & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \\ k_{L(i,j-1)} & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \\ k_{L(i,j-1)} & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \\ \end{matrix} \right] + \\ \frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i,j)}(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2) \left\{ \begin{matrix} k_{L(i,j-1)} & se \ u_{zL(i,j-1)} \\ k_{L(i,j-1)} & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \\ \end{matrix} \right] + \\ \frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i,j)}(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \left\{ \begin{matrix} k_{L(i,j-1)} & se \ u_{zL(i,j-1)} \\ k_{L(i,j)} & se \ u_{zL(i,j-1)} < 0 \\ \end{matrix} \right] + \\ \frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \left\{ \begin{matrix} k_{L(i-1,j)} & se \ u_{zL(i-1,j)} < 0 \\ \end{matrix} \right] + \\ \frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \left\{ \begin{matrix} k_{L(i-1,j)} & se \ u_{zL(i-1,j)} < 0 \\ \end{matrix} \right] + \\ \frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \left\{ \begin{matrix} k_{L(i-1,j)} & se \ u_{rL(i-1,j)} < 0 \\ \end{matrix} \right] + \\ \\ \frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \left\{ \begin{matrix} k_{L(i-1,j)} & se \ u_{rL(i-1,j)} < 0 \\ \end{matrix} \right] + \\ \\ \frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \left\{ \begin{matrix} k_{L(i,j)} & se \ u_{rL(i-1,j)} < 0 \\ \end{matrix} \right] + \\ \\ \frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i-1,j)}(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2) \left\{ \begin{matrix} k_{L(i,j)} & se \ u_{rL(i-1,j)} < 0 \\ \end{matrix} \right] + \\ \\ \frac{\delta z \rho_L}{2r_{(i,j)}} \left[u_{rL(i-1,j$$

A discretização da equação para a dissipação turbulenta relativa a fase líquida resulta em :

[6.15] $\frac{\partial \mathbf{r}}{\partial \mathbf{r}} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)}) (\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)}) (\varepsilon_{\mathrm{diss}.L(i,j+1)} - \varepsilon_{\mathrm{diss}.L(i,j)}) \right] -\frac{\delta r}{4-\lambda} \Big[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)}) (\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)}) (\varepsilon_{diss.L(i,j)} - \varepsilon_{diss.L(i,j-1)} \Big] +$ $\frac{\partial z}{4\sigma r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)}) (\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (\varepsilon_{diss.L(i+1,j)} - \varepsilon_{diss.L(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \Big] -$ $\frac{\delta z}{4\sigma r} \Big[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)}) (\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)}) (\varepsilon_{diss.L(i,j)} - \varepsilon_{diss.L(i-1,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Big] \frac{\delta \mathbf{r} \cdot \rho_L}{2} \left[u_{zL(i,j)} (\varepsilon_{L(i,j+1)} + \varepsilon_{L(i,j)}) \begin{cases} \varepsilon_{diss,L(i,j)}, & se \ u_{zL(i,j)} > 0 \\ \varepsilon_{diss,L(i,j+1)}, se \ u_{zL(i,j)} < 0 \end{cases} \right] +$ $\frac{\delta \mathbf{r} \cdot \boldsymbol{\rho}_{L}}{2} \left[\boldsymbol{u}_{zL(i,j-1)}(\boldsymbol{\varepsilon}_{L(i,j)} + \boldsymbol{\varepsilon}_{L(i,j-1)}) \right] \begin{cases} \boldsymbol{\varepsilon}_{diss,L(i,j-1)}, & se \ \boldsymbol{u}_{zL(i,j-1)} \end{pmatrix} > 0 \\ \boldsymbol{\varepsilon}_{diss,L(i,j)}, & se \ \boldsymbol{u}_{zL(i,j-1)} \end{pmatrix} < 0 \\ \end{cases}$ $\frac{\delta z \cdot \rho_L}{2r_{L(i,j)}} \left[u_{rL(i,j)} (\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \begin{cases} \varepsilon_{diss,Li,j}, & se \ u_{rL(i,j)} > 0 \\ \varepsilon_{t-1} (v_{t-1,j}) < 0 \end{cases} \right] +$ $\frac{\delta z \cdot \rho_L}{2r_{L(i-1,j)}} \left[u_{rL(i-1,j)} (\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \left\{ \varepsilon_{atss,Li-1,j}, se \ u_{rL(i-1,j)} > 0 \right\} + \varepsilon_{atss,Li-1,j} \right]$ $\int \int 1.44\varepsilon_L \frac{\varepsilon_{dissL.}}{k_L} Gdzdr - 1.92\rho_L \delta z \,\delta r \cdot \varepsilon_{L(i,j)} \frac{\varepsilon^2_{diss.L(i,j)}}{k_L} = 0$

Discretização do termo da produção de energia cinética com as velocidades residentes nas faces do volume de controle é dada por:

$$G = \mu \left\{ 2 \left[\left(\frac{\partial u_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{u_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial u_z}{\partial z} \right)^2 \right] + \left[\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right]^2 \right\}$$
[6.16]

[6.17]

De onde temos então:

[6.18]

$$\begin{split} & \int_{SW}^{NE} G dr dz = 2\mu_{(i,j)} \frac{\delta z}{\delta r} (u_{r(i,j)} - u_{r(i-1,j)}) [u_{r(i,j)} - u_{r(i-1,j)}] + \\ & 2\mu_{(i,j)} \frac{\delta r}{\delta z} (u_{z(i,J)} - u_{z(i,j-1)}) [u_{z(i,j)} - u_{z(i,j-1)}] + \\ & \mu_{(i,j)} \frac{\delta r}{\delta z} (u_{r(i,j)} - u_{r(i,j-1)}) [u_{r(i,j)} - u_{r(i,j-1)}] + \mu_{(i,j)} \frac{\delta z}{\Delta r} (u_{z(i,j)} - u_{z(i-1,j)}) [u_{z(i,j)} - u_{z(i-1,j)}] + \\ & 2\mu_{(i,j)} \frac{\delta z}{\Delta z} (u_{r(i,j)} - u_{r(i,j-1)}) [u_{z(i,j)} - u_{z(i-1,j)}] + 2\mu_{(i,j)} u_{r}^{2} \delta z \frac{\delta r}{(r_{(i,j)})(r_{(i,j)})} \end{split}$$

A discretização da equação de transferência axial de momento para a fase líquida resulta em:

[6.19]

$$\frac{\delta z \rho_{L}}{2r_{(i,j)}} \left((\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) u_{rL(i-1,j)} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \begin{cases} u_{zL(i-1,j)}, se \ u_{rL(i-1,j)} > 0 \\ u_{zL(i,j)}, se \ u_{rL(i-1,j)} < 0 \end{cases} \right] -$$

 $N_{H_2(i,j)} u_{zG(i,j)} \delta r \delta z$

A discretização da equação de transferência axial de momento para a fase gasosa resulta em:

[6.20]

$$\frac{\delta z \rho_{G}}{2r_{(i,j)}} \left[\left(\varepsilon_{G(i-1,j)} + \varepsilon_{G(i,j)} \right) u_{rG(i-1,j)} \left(r_{(i,j)} - \delta r/2 \right) \begin{cases} u_{zG(i-1,j)}, se \ u_{rG(i-1,j)} > 0 \\ u_{zG(i,j)}, se \ u_{rG(i-1,j)} < 0 \end{cases} \right] +$$

 $N_{H_2(i,j)} u_{zG(i,j)} \delta r \delta z$

A discretização da equação de transferência radial de momento para a fase líquida resulta em:

[6.21]

$$2\frac{\frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\delta r}}{\left[(\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(u_{L(i+1,j)} - u_{L(i,j)})(r_{(i,j)} + \delta r/2)\right] - 2\frac{\delta x}{4r_{(i,j)}\delta r} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i-1,j)})(u_{L(i,j)} - u_{L(i-1,j)})(r_{(i,j)} - \delta r/2)\right] + \frac{\delta x}{4\alpha r_{(i,j)}\delta r} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)})\left[\frac{u_{L(i+1,j)}}{1} - \frac{u_{L(i,j)}}{1}\right] - \frac{1}{1}\right] + \frac{\delta x}{4\alpha r} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j+1)})\left[\frac{u_{L(i+1,j-1)}}{1} - \frac{u_{L(i,j-1)}}{1}\right] + \frac{\delta x}{1} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})\left[\frac{u_{L(i+1,j-1)}}{1} - \frac{u_{L(i,j-1)}}{1}\right] - \frac{\delta x}{1}\right] + \frac{\delta x}{1} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(u_{L(i,j+1)} - u_{L(i,j-1)}) - \frac{\delta x}{1}\right] - \frac{\delta x}{1} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(u_{L(i,j-1)} - u_{L(i,j-1)}) - \frac{\delta x}{1}\right] - \frac{\delta x}{1} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(u_{L(i,j)} - u_{L(i,j-1)})\right] - \frac{\delta x}{1} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(u_{L(i,j)} - u_{L(i,j-1)}) - \frac{\delta x}{1}\right] - \frac{\delta x}{1} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(u_{L(i,j)} - u_{L(i,j-1)})\right] - \frac{\delta x}{1} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L,(i,j)} + \varepsilon_{L,(i,j-1)})(u_{L(i,j)} - u_{L(i,j-1)})\right] - \frac{\delta x}{1} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)}) + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})\right] + \frac{\delta x}{2} \left[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i+1,j)}) + \frac{\delta x}{2} \left[(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i,j)}) - \frac{\delta x}{2} \left[(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i,j)}) - \frac{\delta x}{2} \left[(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})(\varepsilon_{L(i,j)}) - \varepsilon_{L($$

 $N_{H_2(i,j)} u_{rG(i,j)} \delta r \delta z$
A discretização da equação de transferência radial de momento para a fase gasosa resulta em:

[6.22]

$$\begin{split} & 2\frac{\tilde{\&}}{4r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{O(i+1,j)} + \mu_{O(i,j)}) (\varepsilon_{O(i+1,j)} + \varepsilon_{O(i,j)}) (u_{O(i+1,j)} - u_{O(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \Big] - \\ & 2\frac{\tilde{\&}}{4r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{O(i,j)} + \mu_{O(i-1,j)}) (\varepsilon_{O(i,j)} + \varepsilon_{O(i-1,j)}) (u_{O(i,j)} - u_{O(i-1,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Big] + \\ & \frac{\tilde{\sigma}}{4\Delta r} \left[(\mu_{O(i,j)} + \mu_{O(i,j-1)}) (\varepsilon_{O(i,j)} + \varepsilon_{O(i,j-1)}) \left[\frac{u_{SO(i,j)}}{1} - \frac{u_{SO(i,j-1)}}{1} - \frac{u_$$

O holdup do líquido será calculado implicitamente utilizando as velocidades axiais e radiais das fases líquida e gasosa através da subtração das equações de continuidade para estas duas fases. Subtraindo as equações de continuidade com $\varepsilon_L + \varepsilon_G = 1$ e utilizando o esquema upwind como função de interpolação para o holdup a fim de manter os coeficientes positivos temos que:

$$\frac{\partial \mathbf{\hat{\sigma}}}{2\Delta z} \begin{bmatrix} (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j+1)})(\varepsilon_{L(i,j+1)} - \varepsilon_{L(i,j)}) - \\ \\ (\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i,j-1)})(\varepsilon_{L(i,j)} - \varepsilon_{L(i,j-1)}) \end{bmatrix} +$$
[6.23]

$$\frac{\delta z}{2r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{L(i+1,j)} + \mu_{L(i,j)}) (\varepsilon_{L(i+1,j)} - \varepsilon_{L(i,j)}) (r_{(i,j)} + \delta r/2) \Big] -$$

$$\frac{\delta z}{2r_{(i,j)}\Delta r} \Big[(\mu_{L(i,j)} + \mu_{L(i-1,j)}) (\varepsilon_{L(i,j)} - \varepsilon_{L(i-1,j)}) (r_{(i,j)} - \delta r/2) \Big] -$$

$$\delta r \rho_L \varepsilon_{L(i,j)} [u_{zL(i,j)}, 0] + \delta r \rho_L \varepsilon_{L(i,j+1)} [-u_{zL(i,j)}, 0] +$$

$$\delta r \rho_L \varepsilon_{L(i,j-1)}[u_{zL(i,j-1)},0] - \delta r \rho_L \varepsilon_{L(i,j)}[-u_{zL(i,j-1)},0] - \delta r \rho_L \varepsilon_{L(i,j-1)}[-u_{zL(i,j-1)},0] - \delta r \rho_L \varepsilon_{L(i,j-1)}[u_{zL(i,j-1)},0] - \delta r$$

$$\frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} + \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [u_{rL(i,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} + \delta r/2) \varepsilon_{L(i+1,j)} [-u_{rL(i,j)}, 0] +$$

$$\frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i-1,j)} [u_{rL(i-1,j)}, 0] - \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i,j)}, 0] + \frac{\rho_L \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rL(i,j)}, 0] + \frac{\rho_$$

$$\frac{\ddot{\sigma}}{2\Delta z} \Big[(\mu_{G(i,j)} + \mu_{G(i,j+1)}) (\varepsilon_{L(i,j+1)} - \varepsilon_{L(i,j)}) - (\mu_{G(i,j)} + \mu_{G(i,j-1)}) (\varepsilon_{L(i,j)} - \varepsilon_{L(i,j-1)}) \Big] +$$

$$\delta r \rho_G(u_{zG(i,j)} - u_{zG(i,j-1)}) - \delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j)}[u_{zG(i,j)}, 0] + \delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j+1)}[-u_{zG(i,j)}, 0] + \delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j+1)}[-u_{zG(i,j)}, 0] + \delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j)}[-u_{zG(i,j)}, 0] + \delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j)}[-u_{zG($$

$$\delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j-1)}[u_{zG(i,j-1)},0] - \delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j)}[-u_{zG(i,j-1)},0] + \delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j)}[-u_{zG(i,j-1)},0] + \delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j-1)}[u_{zG(i,j-1)},0] + \delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j-1)}[u_{zG(i,j-1)},0] + \delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j-1)}[u_{zG(i,j-1)},0] + \delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j)}[u_{zG(i,j-1)},0] + \delta r \rho_G \varepsilon_{L(i,j-1)}[u_{zG(i,j-1)},0] + \delta r \rho_G \varepsilon_{L$$

$$\frac{\delta z \rho_G}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} + \delta r/2) u_{rG(i,j)} - \frac{\delta z \rho_G}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) u_{rG(i-1,j)} -$$

$$\frac{\rho_{G}\delta z}{r_{(i,j)}}(r_{(i,j)}+\delta r/2)\varepsilon_{L(i,j)}[u_{rG(i,j)},0]+\frac{\rho_{G}\delta z}{r_{(i,j)}}(r_{(i,j)}+\delta r/2)\varepsilon_{L(i+1,j)}[-u_{rG(i,j)},0]+$$

$$\frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i-1,j)} [u_{rG(i-1,j)}, 0] - \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/2) \varepsilon_{L(i,j)} [-u_{rG(i-1,j)}, 0] + \frac{\rho_{G} \delta z}{r_{(i,j)}} (r_{(i,j)} - \delta r/$$

$$2k_I a_B (C_{H_2,G} - C_{H_2,L}) \delta r \delta z = 0$$

A pressão é calculada implicitamente utilizando as velocidades axiais e radiais das fases presentes. O campo de pressão é calculado pela substituição das equações de correção de pressão, obtidas pelo método Simplec, no somatório das equações de continuidade para as duas fases. O esquema upwind será utilizado como função de interpolação para uma pressão a fim de garantir a positividade dos coeficientes da matriz evitando assim qualquer instabilidade. O método Simplec utilizado para obter as equações de correção de pressão consiste em aplicar um campo de pressão arbitrário (P^{*}) às equações de conservação de momentum, obtendo um campo de velocidades denominado por $\vec{v} *$. Se o campo correto de pressão (P) for introduzido nas mesmas equações obteremos um campo de velocidades \vec{v} . Considerando os coeficientes e termos fonte constantes, fazendo a simplificação de que $\nabla(\epsilon P) \approx \epsilon \nabla(P)$ e subtraindo a equação na qual foi aplicada o campo arbitrário de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão con qua foi aplicado o campo correto de pressão foi equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual foi aplicado o campo correto de pressão da equação na qual f

Conservação de momentum axial para o líquido:

$$A_{P,zL(i,j)}(u_{zL(i,j)} - u_{zL(i,j)}) = \sum B_{zL(i,j)}(u_{zL} - u_{zL}) - \delta r \varepsilon_{L(i,j)}(P'_{Norte} - P'_{Sul})$$
[6.24]

Conservação de momentum axial para o gás:

$$A_{P,zG(i,j)}(u_{zG(i,j)} - u_{zG(i,j)}^{*}) = \sum B_{zG(i,j)}(u_{zG} - u_{zG}^{*}) - \delta r \varepsilon_{G(i,j)}(P'_{Norte} - P'_{Sul})$$
[6.25]

- Conservação de momentum radial para o líquido:

$$A_{P,rL(i,j)}(u_{rL(i,j)} - u_{rL(i,j)}^{*}) = \sum B_{rL(i,j)}(u_{rL} - u_{rL}^{*}) - \delta z \varepsilon_{L(i,j)}(P'_{Leste} - P'_{Oeste})$$
[6.26]

Conservação de momentum radial para o gás:

$$A_{P,rG(i,j)}(u_{rG(i,j)} - u_{rG(i,j)}) = \sum B_{rG(i,j)}(u_{rG} - u_{rG}) - \delta z \varepsilon_{G(i,j)}(P'_{Leste} - P'_{Oeste})$$
[6.27]

A substituição das equações de velocidade no somatório das equações de continuidade resulta em:

$$\begin{split} \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{1}}{2} \left[u_{z(0,j)}^{*} - \frac{\delta^{*} \cdot \varepsilon_{z(0,j)}}{A_{z(0,j)} - \sum B_{z(0,j)}} (F^{*}_{0,j+0} - F^{*}_{0,j}) \right] (\varepsilon_{z(0,j)} + \varepsilon_{z(0,j+0)}) - \\ \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{2}}{2} \left[u_{z(0,j+0)}^{*} - \frac{\delta^{*} \cdot \varepsilon_{z(0,j+0)}}{A_{z(0,j+0)} - \sum B_{z(0,j+0)}} (F^{*}_{0,j-0} - F^{*}_{0,j-0}) \right] (\varepsilon_{z(0,j)} + \varepsilon_{z(0,j+0)}) + \\ \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{2}}{2} \left[u_{z(0,j+0)}^{*} - \frac{\delta^{*} \cdot \varepsilon_{z(0,j+0)}}{A_{z(0,j+0)} - \sum B_{z(0,j+0)}} (F^{*}_{0,j-0} - F^{*}_{0,j-0}) \right] (\varepsilon_{z(0,j)} + \varepsilon_{z(0,j+0)}) - \\ \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{2}}{2} \left[u_{z(0,j+0)}^{*} - \frac{\delta^{*} \cdot \varepsilon_{z(0,j+0)}}{A_{z(0,j+0)} - \sum B_{z(0,j+0)}} (F^{*}_{0,j-0} - F^{*}_{0,j-0}) \right] (\varepsilon_{z(0,j)} + \varepsilon_{z(0,j+0)}) + \\ \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{2}}{2r_{0,j}} \left[u_{z(0,j+0)}^{*} - \frac{\delta^{*} \cdot \varepsilon_{z(0,j+0)}}{A_{z(0,j+0)} - \sum B_{z(0,j+0)}} (F^{*}_{0,j-0} - F^{*}_{0,j-0}) \right] (r_{0,j} + \delta r / 2) (\varepsilon_{z(0,j)} + \varepsilon_{z(0,j+0)}) + \\ \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{2}}{2r_{0,j}} \left[u_{z(0,j+0)}^{*} - \frac{\delta^{*} \cdot \varepsilon_{z(0,j+0)}}{A_{z(0,j-0)} - \sum B_{z(0,j)}} (F^{*}_{0,j-0} - F^{*}_{0,j-0}) \right] (r_{0,j} - \delta r / 2) (\varepsilon_{z(0,j)} + \varepsilon_{z(0,j+0)}) + \\ \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{2}}{2r_{0,j}} \left[u_{z(0,j+0)}^{*} - \frac{\delta^{*} \cdot \varepsilon_{z(0,j+0)}}{A_{z(0,j-0} - \sum B_{z(0,j-0)}}} (F^{*}_{0,j-0} - F^{*}_{0,j-0}) \right] (r_{0,j} - \delta r / 2) (\varepsilon_{z(0,j)} + \varepsilon_{z(0,j+0)}) - \\ \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{2}}{2r_{0,j}} \left[u_{z(0,j+0)}^{*} - \frac{\delta^{*} \cdot \varepsilon_{z(0,j+0)}}{A_{z(0,j+0)} - \sum B_{z(0,j+0)}}} (F^{*}_{0,j-0} - F^{*}_{0,j-0}) \right] (r_{0,j} - \delta r / 2) (\varepsilon_{z(0,j)} + \varepsilon_{z(0,j+0)}) - \\ \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{2}}{2r_{0,j}} \left[u_{z(0,j+0)}^{*} - \frac{\delta^{*} \cdot \varepsilon_{z(0,j+0)}}{A_{z(0,j+0} - \sum B_{z(0,j+0)}}} (F^{*}_{0,j-0} - F^{*}_{0,j-0}) \right] (r_{0,j} - \delta r / 2) (\varepsilon_{z(0,j)} + \varepsilon_{z(0,j+0)}) - \\ \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{2}}{2r_{0,j}} \left[u_{z(0,j+0)}^{*} + \mu_{z(0,j+0)} (\varepsilon_{z(0,j-0)} - \varepsilon_{z(0,j)}) (r_{0,j} - \delta r / 2) \right] - \\ \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{2}}}{2r_{0,j}} \left[\mu_{z(0,j+0)} + \mu_{z(0,j+0)} (\varepsilon_{z(0,j-0)} - \varepsilon_{z(0,j)}) (r_{0,j} - \delta r / 2) \right] - \\ \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{2}}}{2r_{0,j}} \left[\mu_{z(0,j+0)} + \mu_{z(0,j+0)} (\varepsilon_{z(0,j-0)} - \varepsilon_{z(0,j)}) (r_{0,j} - \delta r / 2) \right] - \\ \frac{\delta^{*} \cdot \rho_{2}}}{2r_{0,j}} \left[\mu_{z(0,j+0)} + \mu_{z(0,j+0)} (\varepsilon_{z(0,j-0)} - \varepsilon_{z(0,j)}) (r_{0,j} -$$

O fluxograma utilizado para a resolução do modelo, apresentado a seguir, é baseado no algoritmo do método Simplec [27].



Fig.: 6.2 Fluxograma para a resolução do modelo



A seguir é apresentada a malha na qual o sistema foi discretizado

Fig.: 6.3 A malha

Capítulo – 7

As condições de contorno

Este capítulo apresenta as condições de contorno envolvidas nas fronteiras do sistema assim como as considerações envolvidas em sua síntese.

7.1 - Condições de contorno para o holdup

As paredes são consideradas impermeáveis, por isto não há difusão através desta fronteira, o que conduz à condição de derivada zero neste local. O holdup da fase líquida na entrada de massa do reator é definido como sendo a fração da área de entrada de massa por onde somente a fase líquida escoa e, portanto, é experimentalmente prescrito. Na linha central o uso de derivada zero é imposto devido ao fenômeno da simetria axial. Adota-se o uso de derivada zero para o comportamento do holdup na superficie livre.

Tais considerações podem ser modeladas como abaixo:

[7.1; 7.2]

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial r}\Big|_{r=0} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial r}\Big|_{r=R} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\Big|_{z=L} = 0 \quad , \quad \varepsilon\Big|_{z=0} = \varepsilon_{entrada}$$

7.2 - Condições de contorno para a velocidade axial do líquido

A velocidade axial nas paredes são nulas devido ao atrito com a superficie sólida. A velocidade da fase líquida na entrada de massa do reator é definida experimentalmente. Na linha central o uso de derivada zero é imposto devido ao fenômeno da simetria axial. Na superficie livre não existe movimento da fase líquida na direção axial.

Tais considerações podem ser modeladas como abaixo:

[7.3; 7.4; 7.5]

$$\frac{\partial(u_{zL})}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0 \quad , \quad (u_{zL})\Big|_{r=R} = (u_{zL})\Big|_{z=L} = 0 \quad , \quad (u_{zL})\Big|_{z=0} = (u_{zL})_{inicial}$$

7.3 - Condições de contorno para a velocidade radial do líquido

A velocidade radial nas paredes é nula devido à superficie sólida. A velocidade radial da fase líquida na entrada de massa do reator é definida experimentalmente, comumente zero. Na linha central a velocidade radial é zero devido ao fenômeno da simetria axial. Na superficie livre adota-se o recurso da derivada zero.

Tais considerações podem ser modeladas como abaixo:

[7.6; 7.7; 7.8; 7.9]

$$(u_{rL})\Big|_{r=0} = 0$$
, $(u_{rL})\Big|_{r=R} = 0$, $\frac{\partial(u_{rL})}{\partial z}\Big|_{z=L} = 0$, $(u_{rL})\Big|_{z=0} = (u_{rL})_{inicial}$

7.4 - Condições de contorno para velocidade axial do gás

A velocidade axial nas paredes são nulas devido ao atrito com a superficie sólida. A velocidade da fase gasosa na entrada de massa do reator é definida experimentalmente. Na linha central o uso de derivada zero é imposto devido ao fenômeno da simetria axial. Na superficie livre a velocidade axial da fase gasosa é calculada de modo a satisfazer o balanço global de massa.

Tais considerações podem ser modeladas como abaixo:

[7.10; 7.11; 7.12; 7.13]

$$\frac{\partial(u_{zG})}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0 \quad , \quad (u_{zG})\Big|_{r=R} = 0 \quad , \quad (u_{zG})\Big|_{z=0} = (u_{zG})_{inicial} \quad , \quad \frac{\partial(u_{zG})}{\partial z}\Big|_{z=L} = 0$$

7.5 - Condições de contorno para a velocidade radial do gás

A velocidade radial nas paredes é nula devido à superficie sólida. A velocidade radial da fase gasosa na entrada de massa do reator é definida experimentalmente, comumente zero. Na linha central a velocidade radial é zero devido ao fenômeno da simetria axial. Na superficie livre adota-se o recurso da derivada zero.

Tais considerações podem ser modeladas como abaixo:

[7.14; 7.15; 7.16; 7.17]

$$(u_{rG})\Big|_{r=0} = 0$$
, $(u_{rG})\Big|_{r=R} = 0$, $\frac{\partial(u_{rG})}{\partial z}\Big|_{z=L} = 0$, $(u_{rG})\Big|_{z=0} = (u_{rG})_{inicial}$

7.6 - Condições de contorno para a energia cinética turbulenta

A energia cinética do líquido no ponto da malha imediatamente próximo a parede é dada por uma função de parede. A energia cinética do líquido na entrada de massa do reator é calculada por correlações experimentais. Na linha central é adotada a derivada zero devido ao fenômeno da simetria axial. Na superficie livre adota-se o recurso da derivada zero.

Tais considerações podem ser modeladas como abaixo:

[7.18; 7.19; 7.20; 7.21]

$$\frac{\partial(k)}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0 \quad , \quad (k)\Big|_{r=R} = f_{wall}\Big|_{k} \quad , \quad (k)\Big|_{z=0} = (k)_{inicial} \quad , \quad \frac{\partial(k)}{\partial z}\Big|_{z=L} = 0$$

7.7 - Condições de contorno para a dissipação de energia cinética turbulenta

A dissipação de energia turbulenta do líquido no ponto da malha imediatamente próximo a parede é dada por uma função de parede. A dissipação de energia cinética turbulenta na entrada de massa do reator é calculada por correlações experimentais. Na linha central é adotada a derivada zero devido ao fenômeno da simetria axial. Na superficie livre adota-se o recurso da derivada zero.

Tais considerações podem ser modeladas como abaixo:

[7.22; 7.23; 7.24; 7.25]

$$\frac{\partial(\varepsilon_{diss})}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0 \quad , \quad (\varepsilon_{diss})\Big|_{r=R} = f_{wall}\Big|_{\varepsilon_{diss}} \quad , \quad (\varepsilon_{diss})\Big|_{z=0} = (\varepsilon_{diss})_{inicial} \quad , \quad \frac{\partial(\varepsilon_{diss})}{\partial z}\Big|_{z=L} = 0$$

7.8 - Condições de contorno para a concentração de componentes na fase líquida

As paredes são consideradas impermeáveis por isto não há difusão através desta fronteira o que conduz a condição de derivada zero neste local. A concentração de componentes da fase líquida na entrada de massa do reator é definida experimentalmente. Na linha central o uso de derivada zero é imposto devido ao fenômeno da simetria axial. Adota-se o uso de derivada zero para o comportamento na superficie livre pois não há difusão através desta fronteira.

Tais considerações podem ser modeladas como abaixo:

[7.26; 7.27; 7.28; 7.29]

$$\frac{\partial(C)}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0 \quad , \quad \frac{\partial(C)}{\partial r}\Big|_{r=R} = 0 \quad , \quad (C)\Big|_{z=0} = C_0 \quad , \quad \frac{\partial(C)}{\partial z}\Big|_{z=L} = 0$$

7.9 - Condições de contorno para o campo de pressão

Uma vez que as velocidades são prescritas em todas as fronteiras não podemos prescrever nenhum valor para a pressão nas fronteiras. Utiliza-se então o recurso da derivada zero pois é um modo de não arbitrar valores para um determinado local. No entanto, a condição de derivada zero em todas as fronteiras pode conduzir a uma matriz singular fazendo com que o método de resolução do sistema linear entre em colapso. Isto advém do fato de que somente a diferença de pressão entre os pontos da malha é relevante, e não seu valor absoluto. A solução é, além de adotar condição de derivada zero em todas as fronteiras, prescrever a pressão em um escolhido volume de controle e calcular a pressão para os outros volumes de controle, que serão naturalmente calculados em referência ao valor arbitrado para o volume de controle escolhido [27].

[7.30; 7.31; 7.32; 7.33; 7.34]

$$\frac{\partial(P)}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0 \quad , \quad \frac{\partial(P)}{\partial r}\Big|_{r=R} = 0 \quad , \quad \frac{\partial(P)}{\partial r}\Big|_{z=0} = 0 \quad , \quad \frac{\partial(P)}{\partial z}\Big|_{z=L} = 0 \quad , \quad P_{(n,m)} = P_0$$

7.10 - Condições de contorno para o modelo k-e

Derivada zero é adotada como a condição de contorno para as viscosidades em todas as fronteiras.

 Os valores da energia cinética turbulenta e da dissipação na entrada de massa do reator são dificeis de medir experimentalmente e por isto são aproximados pelas seguintes correlações [28]:

$$[7.35; 7.36]$$

$$k_{in} = 0.003u_{zL,in}^2, \qquad \varepsilon_{diss,in} = C_u k_{in}^{3/2} / l_{in}$$

Onde l_{in} pode ser representado pelo diâmetro hidráulico.

7.11 - O problema da parede

O modelo k- ε , tal como foi desenvolvido, não é válido para valores pequenos do número de Reynolds, ou seja, nas regiões próximas à parede. Para estas regiões utiliza-se as funções de parede do modelo k- ε , que fornecem os valores da energia cinética turbulenta e da dissipação em regiões de escoamento reduzido. As funções de parede para dissipação e energia cinética podem ser calculadas considerando-se que a produção de energia cinética turbulenta seja igual à taxa de dissipação de energia pela turbulência. Considerando que a velocidade obedeça ao perfil logarítmico nas proximidades da parede, temos as funções de parede, como em [28], dadas por:

$$\frac{\left(u_{zL}\right)_{W}}{\sqrt{\tau_{wall}/\rho}} = \frac{1}{k_{armam}} \ln \left[E \cdot \frac{\sqrt{\tau_{wall}/\rho}}{\mu_{L}/\rho_{L}} y \right]$$
[7.37]

$$k = \frac{\left(\sqrt{\tau_{wall}/\rho}\right)^2}{\sqrt{C_u}}$$
[7.38]

$$\left(\varepsilon_{aiss.}\right)_{W} = \frac{C_{u}^{3/4} k^{3/2}}{k_{armam} y}$$

$$[7.39]$$

Onde: $k_{armam} \rightarrow$ Constante de von Karmam. (0.48)

- E \rightarrow Parâmetro de rugosidade (9.0)
- y \rightarrow Distância da parede (dr/2)

A utilização das funções de parede neste trabalho considerou que, uma vez calculado o campo de velocidades, calcula-se as tensões correspondentes e então se calcula os valores de k e ε por suas funções de parede. A diferença dos cálculos de um sistema laminar para um sistema turbulento reside no fato de que no sistema turbulento o campo de viscosidades não é constante.

7.12 - O problema das fronteiras

Embora a discretização apresentada seja adequada à resolução do problema proposto, alguns aspectos devem ser observados quanto à sua utilização nas fronteiras do sistema.

Podemos proceder baseado no argumento de que os centros dos volumes de controle estão próximos o suficiente para que o comportamento das variáveis entre estes dois pontos possa ser aproximado por uma função linear. Sendo assim, a variável na fronteira deve ser a média aritmética desta variável entre os seus valores residentes nos centros dos volumes de controle adjacentes. Este procedimento é utilizado para preencher os volumes fictícios da malha com os valores das variáveis de modo que o valor na fronteira se mantenha.



Fig.: 7.1 Interpolação entre os volumes de controle

No caso de derivada zero:



Fig.: 7.2 Interpolação com derivada zero

$$f(x_A) = f(x_B) = f(x_{fronteira})$$

7.13 - A velocidade de saída do gás

A velocidade axial de saída do gás do reator através da superficie livre, para cada elemento de controle, será aquela que satisfaz o balanço de massa para aquele volume de controle.

Modelando a consideração acima, para uma densidade constante do gás, podemos escrever, com base nas fronteiras oeste (W), leste (E) e sul (S), que:

$$Q_{W} = 2\pi (r - dr/2) dz \frac{(\varepsilon_{G(i-1,j)} + \varepsilon_{G(i,j)})}{2} u_{rG(i-1,j)}$$
[7.40]

$$Q_{s} = \pi [(r + dr/2)^{2} - (r - dr/2)^{2}] \frac{(\varepsilon_{G(i,j)} + \varepsilon_{G(i,j-1)})}{2} u_{zG(i,j-1)}$$
[7.41]

$$Q_{E} = 2\pi (r + dr/2) dz \frac{(\varepsilon_{G(i+1,j)} + \varepsilon_{G(i,j)})}{2} u_{rG(i1,j)}$$
[7.42]

$$u_{zG(i,j),saida} = \frac{Q_W + Q_S - Q_E}{\pi [(r + dr/2)^2 - (r - dr/2)^2] \frac{(\varepsilon_{G(i,j)} + \varepsilon_{G(i,j+1)})}{2}}$$
[7.43]

7.14 - A velocidade de saída do líquido

Assim como a velocidade do gás, a velocidade de saída lateral do líquido, em forma de anel devido a consideração da simetria axial, será aquele que satisfaz o balanço de massa para o volume de controle por onde escoa o líquido.

Considerando as fronteiras oeste (W), leste (E) e sul (S), para uma densidade constante do líquido, o argumento acima pode ser modelado como abaixo:

$$Q_{W} = 2\pi (r - dr/2) dz \frac{(\varepsilon_{L(i-1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})}{2} u_{rL(i-1,j)}$$
[7.44]

$$Q_{s} = \pi [(r + dr/2)^{2} - (r - dr/2)^{2}] \frac{(\varepsilon_{L(i,j)} + \varepsilon_{L(i,j-1)})}{2} u_{zL(i,j-1)}$$
[7.45]

$$u_{rL(saida)} = \frac{Q_{W} + Q_{S}}{2\pi (r + dr/2) dz \frac{(\varepsilon_{L(i+1,j)} + \varepsilon_{L(i,j)})}{2}}$$
[7.46]

7.15 – As Considerações envolvidas

Este trabalho adota a abordagem Euleriana para todos os fluidos envolvidos, sendo os fluidos considerados newtonianos e incompressíveis. Devido a geometria cilíndrica do sistema foi feita a consideração de simetria axial segundo a qual as propriedades do meio não variam na direção da coordenada angular. Neste trabalho foi considerado que as fases sólida e líquida constituem uma pseudofase homogênea, a fase lama. A consideração de uma pseudofase homogênea tem por objetivo viabilizar a descrição do processo por meio do modelo adotado, onde foi contemplada a transferência de momentum somente entre duas fases, assim como viabiliza a utilização do modelo de turbulência k-ε que, originalmente desenvolvido para uma fase, foi adaptado para duas fases. Devido à grande viscosidade do resíduo do petróleo, constituinte da fase líquida, a velocidade terminal de decantação das partículas pode ser considerada quase nula, ocasionando assim uma porosidade praticamente constante ao longo de todo o leito.

A natureza covalente dos componentes químicos presentes resulta em baixas taxas de reação ocasionando um baixo consumo de gás, tornando a taxa de transferência de massa entre fases muito pequena. Devido a semelhança química entre as moléculas produtos e as moléculas reagentes, em sua maioria hidrocarbonetos parafinicos, a variação das propriedades físicas do meio devido à presença de reação química foram desprezadas.

O critério de parada para o processo iterativo do problema baseia-se no argumento de que quando encontrada a solução o campo de pressão não mais se modifica [27]. Neste trabalho o nível de tolerância é dado como segue

$$\left|\sum_{i,j=2}^{13} P_{(i,j)}^{(n+1)} - \sum_{i,j=2}^{13} P_{(i,j)}^{(n)}\right| < \frac{1}{2}$$
[7.47]

Neste ponto a variação percentual da fração vazia costuma set da ordem de 10^{-4} .

Capítulo – 8

Resultados

8.1 - Dados para a simulação da rede de hidrocraqueamento térmico [29]

Constantes cinéticas (371°C, 1/h):

k ₁ =1.2633	(Aromáticos pesados para Naftenicos pesados)
k ₂ =0.6042	(Aromáticos pesados para Aromáticos leves)
k ₃ =0.0421	(Aromáticos pesados para Parafinas pesadas)
k ₄ =0.5309	(Aromaticos pesados para Parafinas leves)
k5=0.0397	(Aromaticos pesados para Naftenicos leves)
k ₆ =1.1855	(Naftenicos pesados para Naftenicos leves)
k7=0.1619	(Naftenicos pesados para Parafinas leves)
k ₈ =0.4070	(Parafinas pesadas para Parafinas leves)
k ₉ =0.2909	(Aromaticos leves para Naftenicos pesados)
k ₁₀ =0.0818	(Naftalenos leves para Parafinas leves)

Composição inicial arbitrada:

Aromáticos Pesados:	20 [kg/m ³]	,	Aromáticos Leves:	15 [kg/m ³]
Naftênicos Pesados:	150 [kg/m ³]	,	Naftênicos Leves:	100 [kg/m ³]
Parafinas Pesadas:	500 [kg/m ³]	,	Parafinas Leves:	215 [kg/m ³]

8.2 - Dados para simulação da hidrodenitrogenação e hidrodeoxigenação

Constantes cinéticas (valores arbitrariamente fixados) $K_{hdn} = 3.33 \cdot 10^{-5} [m^3/s \text{ Kg}_{cat.}], \qquad k_{hdo} = 6.00 \cdot 10^{-5} [m^3/s \text{ Kg}_{cat.}]$

Composição inicial arbitrada Nitrogenados : 20 [kg/m³], Oxigenados : 20 [kg/m³] Densidade do leito de catalisador = $30 \text{ Kg}_{cat} / \text{m}^3$

8.3 - Dados para simulação da hidrodemetalização e hidrodesulfurização

Constantes cinéticas (valores arbitrariamente fixados)

 $k_{hdm} = 3.33 \ 10^{-5}$ (m³/s Kg _{cat.}), $k_{hds} = 25 \ 10^{-5}$ (m³/s Kg _{cat.})

Composição inicial arbitrada:

Densidade do leito de	catalisador	$= 30 \text{ Kg}_{\text{cat}} / \text{m}^3$
Sulfurados	:15 [kg/m ³]	
Organometálicos	: 20 [kg/m ³]	

O fator $(k_s a_s)$ para o sistema foi considerado = 1

Os valores para as variáveis que afetam a efetividade do catalisador também foram tomados como:

[8.1; 8.2]

$$\Phi_{hdm}^{2} = \frac{2k_{hdm}\tau L_{D}^{2}}{\left[\frac{\varepsilon_{M}^{\circ}}{\varepsilon_{m}^{\circ}} + \left(1 - \frac{r_{mol(M)}^{4}}{(r_{m}^{\circ})^{4}}\right)r_{m}^{\circ}D_{M}\right]} = 2 \qquad \qquad \Phi_{hds}^{2} = \frac{2k_{hds}\tau L_{D}^{2}}{\left[\frac{\varepsilon_{M}^{\circ}}{\varepsilon_{m}^{\circ}} + \left(1 - \frac{r_{mol(S)}^{4}}{(r_{m}^{\circ})^{4}}\right)r_{m}^{\circ}D_{S}\right]} = 0.5$$

[8.3; 8.4]

$$q_{hdm} = \frac{(1 - b_{hdm})^3 (1 + b_{hdm})}{(a + p_{hdm})} = 0.95 \qquad \qquad q_{hds} = \frac{(1 - b_{hds})^3 (1 + b_{hds})}{(a + p_{hds})} = 1.95$$

[8.5; 8.6]

$$\frac{\theta_{hdm}}{Co_{(M)}t} = \frac{k'_{hdm}}{r_m^{\circ}\rho_d} \approx 10^{-2} \qquad \qquad \frac{\theta_{hds}}{Co_{(S)}t} = \frac{k'_{hds}}{r_m^{\circ}\rho_d} \approx 10^{-2}$$

8.4 - Dados para simulação do modelo fluidodinâmico

As constantes do modelo fluidodinâmico utilizadas são apresentadas a seguir:

- C_M : Constante da força radial, adimensional, $C_M = -0.5$
- C_W : Constante da força de atrito entre fases, $C_W = 50000 \text{ Kg/m}^3$.
- R_P : Razão das flutuações das velocidades do gás e do líquido, adimensional, $R_p = 1.0$
- ρ_L : Densidade do líquido, $\rho_L = 1000 \text{ Kg/m}^3$
- $\rho_{\rm G}$: Densidade do gás, $\rho_{\rm G}$ = 1.5 Kg/m³
- H : Altura da coluna, H = 15.0 m
- R : Raio da coluna, R = 0.30 m
- $\epsilon_{L,0}$: Holdup do líquido na entrada, $\epsilon_{L,0}=0.8$
- $\varepsilon_{G,:}$ Holdup do gás na saída, $\varepsilon_{G,0} = 0.2$
- $U_{zL,0}$: Velocidade superficial de entrada do líquido, $U_{zL,0} = 0.001$ m/s
- $U_{zG,0}$: Velocidade superficial de entrada do gás, $U_{zG,0} = 0.003$ m/s
- g, : Aceleração da gravidade, $g = -10 \text{ m/s}^2$
- $\mu_{lam,L}$: Viscosidade laminar do líquido, $\mu_{lam,L}$ = 2e-3 kg/m's,
- $\mu_{lam,}$: Viscosidade laminar do gás, $\mu_{lam,G} = 1e-5 \text{ kg/m} \text{ s}$

Fatores de relaxação

Holdup = 0.1 Velocidades = 1e-3



Fig.: 8.1 Variação do holdup com a altura e raio



Fig.: 8.2 Variação das velocidades axiais do líquido e gás com o raio



Fig.: 8.3 Variação da velocidade axial do líquido com raio e altura



Fig.: 8.4 Variação da pressão com o comprimento do reator



Fig.: 8.5 Variação da densidade do leito com o comprimento do reator



Fig.: 8.6 Variação da viscosidade do líquido com o raio e altura do reator



Fig.: 8.7 Percentual em massa de aromáticos pesados ao longo do reator



Fig.: 8.8 Percentual em massa de aromáticos leves ao longo do reator



Fig.: 8.9 Percentual em massa de naftenicos pesados ao longo do reator



Fig.: 8.10 Percentual em massa de naftenicos leves ao longo do reator



Fig.: 8.11 Percentual em massa de parafinas pesadas ao longo do reator



Fig.: 8.12 Percentual em massa de parafinas leves ao longo do reator



Fig.: 8.13 Concentração de nitrogenados com o comprimento do reator



Fig.: 8.14 Concentração de oxigenados com o comprimento do reator



Fig.: 8.15 Variação da porosidade com a altura e o comprimento do reator



Fig.: 8.16 Variação da concentração de organometálicos com o tempo e comprimento do reator



Fig.: 8.17 Variação da concentração de sulfurados com o tempo e comprimento do reator



Fig.: 8.18 Variação da efetividade catalítica com o tempo



Fig.: 8.19 Comparação experimental com o holdup do gás



Fig.: 8.20 Comparação experimental com a velocidade axial do gás



Fig.: 8.21 Variação bidimensional do holdup do gás



Fig.: 8.22 Variação bidimensional da densidade do leito



Fig.: 8.23 Variação na intensidade da energia cinética turbulenta com raio e altura



altura

Fig.: 8.24 Campo de velocidades

8.6 - Comentários

A Fig.: 8.1mostra a variação do holdup com o raio e a altura. O comportamento apresentado é justificado pelo fato do holdup do gás ser maior onde a velocidade do gás é major. A Fig.: 8.2 apresenta uma comparação entre os perfis radiais das velocidades do gás e do líquido. A velocidade do gás é sempre maior que a velocidade do líquido, justificada pela ação do empuxo sobre a fase de menor densidade. A Fig.: 8.3 mostra a variação radial e axial da velocidade do líquido. Podemos observar claramente a região de recirculação, velocidade descendente, e que quanto maior a velocidade no centro maior a recirculação. A Fig.: 8.4 mostra a variação da pressão ao longo do comprimento do reator. Como de se esperar a pressão cai linearmente de um valor dado pelo peso da massa reagente até um valor próximo de zero nas vizinhanças da superficie livre. A Fig.: 8.5 mostra a variação axial da densidade do leito ao longo do reator. Uma vez que as partículas possuem densidade maior que a do fluido que as contém ocorre a decantação, fazendo com que as partículas se concentrem na região inferior da massa fluida, aumentando sua densidade neste ponto. A Fig.: 8.6 mostra a variação axial e radial da viscosidade turbulenta. Podemos observar que a viscosidade turbulenta aumenta com o aumento da velocidade do líquido, devido a ocorrência de maior turbulência nestas regiões. A Fig.: 8.7 mostra que a concentração de aromáticos pesados decai monotonicamente ao longo do reator, onde há um contínuo, e apenas consumo, desta espécie química. A Fig.: 8.8 mostra a curva de concentração de aromáticos leves, que difere da curva de aromáticos pesados devido a este último ser apenas consumido, enquanto o primeiro também é formado por um caminho. A Fig.: 8.9 apresenta a curva de naftenicos pesados que é formado por um caminho e decomposto por dois na rede cinética. A Fig.: 8.10 mostra a curva de naftenicos leves, que é formado por três caminhos e decomposto por um, daí a concavidade. As figuras 8.11 e 8.12 mostram as curvas de concentração para as parafinas pesadas e leves respectivamente, seus formatos, com e sem concavidade, podem ser justificados pela velocidade com que são formados e consumidos na rede cinética e das condições de operação do sistema. As figuras.: 8.13 e 8.14 mostram as curvas de concentração para nitrogenados e oxigenados respectivamente. Ambas apresentam aspecto semelhante a curva de aromáticos pesados, pelo fato de serem unicamente decompostos.

A Fig.: 8.15 mostra a variação do holdup do sólido com o raio e altura. Podemos observar que a concentração de sólidos diminui com o aumento da altura, devido ao fenômeno de decantação ocasionado pela diferença de densidades entre as fases sólida e líquida. As figuras 8.16 e 8.17 mostram a variação das concentrações de organometálicos e sulfurados respectivamente. Podemos observar que embora sejam somente e continuamente consumidos no processo, a cada tempo a eficiência do processo de conversão muda. Isto se deve a perda de atividade catalítica decorrente da obstrução dos poros do catalisador pelo subproduto das reações de hidrodemetalização. A Fig.: 8.18 mostra uma esperada queda de atividade catalítica ao longo do tempo, devida à motivos já apresentados.

A fim de validar o modelo proposto comparações com dados experimentais da literatura foram realizadas. Os resultados se demonstraram satisfatórios e são apresentados nas figuras 8.19 e 8.20. A discrepância observada pode ser justificada ao redor de aspectos como tamanho da malha, dificuldade na medição dos dados experimentais e efeitos de entrada e saída. O tamanho da malha altera a percepção do modelo a medida que uma malha grosseira torna mais difícil captar os efeitos de entrada e saída de massa do sistema com um maior grau de refinamento, podendo conduzir a resultados que diferem dos experimentais. Os efeitos de entrada e saída podem diferir consideravelmente entre os sistemas real e idealizado, por exemplo curvaturas no escoamento antes da entrada ou depois da saída. Os modos de entrada e saída podem não ser os previstos pela modelagem, ocasionando discrepâncias entre resultados teóricos e experimentais.

As figuras 8.21 e 8.22 apresentam os resultados bidimensionais das variações de holdup do gás e densidade do leito, com comportamentos já justificados anteriormente. Os campos de pressão e concentrações possuem variações radiais desprezíveis em relação as variações axiais, como conseqüência suas curvas bidimensionais, no espaço, se aproximam estreitamente de um plano.

As figuras 8.23 e 8.24 descrevem respectivamente os perfil bidimensionais de energia cinética turbulenta, que diminui nas direções da superficie livre e da parede e o campo de velocidades para o sistema em questão, onde percebe-se a recirculação.
Capítulo – 9

Conclusão

9.1 - Conclusão

Um modelo que descreve o comportamento de reatores fluidizados, trifásicos, tipo coluna de lama borbulhante, aplicado ao processo de hidroconversão, para reações catalíticas e térmicas, com comportamento transiente da atividade catalítica foi aqui primeiramente sugerido. O comportamento das curvas obtidas através da resolução do modelo, ainda que baseada em dados arbitrários devido à escassez de dados experimentais, mostrou que a abordagem adotada é conveniente para a descrição do comportamento reatores fluidizados bi ou trifásicos, operando em regime turbulento, onde ocorrem reações térmicas ou catalíticas, considerando-se o efeito da difusão no interior do catalisador assim como sua desativação com o tempo devido a obstrução de seus poros por subprodutos da reação.

Para uma simulação realística é necessário alimentar o simulador com dados experimentais referentes ao sistema em questão. Isto feito será possível predizer os campos de velocidade, holdup e concentrações em qualquer ponto do reator o que torna o simulador aqui desenvolvido uma importante ferramenta no trabalho de scale-up de reatores desta natureza, entre os quais se encontra os reatores de hidroconversão para processamento de petróleo.

9.2 - Sugestão para trabalhos futuros

O modelo aqui apresentado gerou resultados que pretendem aproximar o comportamento do sistema real e assim torná-lo previsível possibilitando futuros trabalhos de projeto, otimização e controle, ou seja, contribuir para seu aperfeiçoamento. Contudo, alguns aspectos da modelagem precisam ser aprimorados para que o sistema possa ser descrito mais realisticamente, como por exemplo uma abordagem que considerasse a dimensão angular resolvendo o problema em três dimensões ao invés de duas. Uma malha mais refinada, que exige mais memória e maior poder computacional, poderia descrever o sistema com mais proximidade. Muito ainda há a fazer quanto a modelagem da transferência de momento entre fases. A caracterização das substâncias envolvidas assim como dados reais referentes as suas propriedades se fazem fundamentais.

Referências Bibliográficas

[1] - Fogler, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering, 2° Edição, Cap.: 12.

[2] - Smith, J. M. Chemical Engineering Kinetics, , 3° Edição, Cap.: 13.

[3] - Hill, C. H. Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design, 1° Edição, Cap.:12

[4] – Lin, T. J.; Reese, T.H.; Fan, L.S. Quantitative Analysis and Computation of Two-Dimensional Bubble Columns. AICHE Journal, February, 1996, Vol. 42, N.2. 301-318.

[5] – Schluter, S.; Steiff, A.; Weinspach, P.M. Modeling and Simulation of Bubble Column Reactors. Chemical Engineering and Processing, 31, 1992, 97 – 117.

[6] – Hillmer, G.; Weismantell, L.; Hofmann H. Invertigations and Modelling of Slurry Bubble Columns. Chemical Engineerig science Vol. 49, N. 6. 837 – 843.

[7] - Froment, G. F.; Bischoff, K. B.; Chemical Reactor Analysis and Design, 2° Edição, Cap.: 566.

[8] - Fan, L. S.; Gas-Liquid-Solid fluidization Engineering. 1° Edição, Cap.: 1,2,3,4,10.

[9] – Yong, H. Y.; Sang. D. K. Bubble caracteristics in the Radial Direction of Three-Phase Fluidized Beds. AICHE Journal, December, 1988, Vol. 34, n.12. 2069 – 2072.

[10] - Tzeng. J. W.; Chen R. C.; Fan L. S.; Visualization of Flow Characteristics in a 2-D
 Bubble Collumn and Three-Phase Fluidizad Bed. AICHE Journal. May, 1993, Vol. 39, N 5,
 733 - 743.

 [11] - Yong, H. Y.; Sang. D. K. Bubble properties and Local Liquid Velocity in the Radial Direction of Cocurrent Gas-Liquid Flow. Chemical Engineering Science, vol 46, N 1, 1991, 313 - 320.

[12] – Rong, H. J.; Wen, T. T.; Fan L. S.; The Sedimentation-Dispersion Model for Slurry Bubble Columns. AICHE Journal, April 1989, Vol.35, N 4, 662 – 665.

[13] – Dennis N. S.; Ruether J. A.; Dispersed Solid Dynamics in a Slurry Bublle Column, Chemical Engineering Science, Vol. 40, N.5, 1985, 741 – 754.

[14] - Nauman E. B. Chemical Reactor Design, 1° Edição, Cap11.

[15] – Larachi, F.; Cassanello, M.; Chaouki, J.; Guy C. Flow Structure of the Solids in a Gas-Liquid-Solid Fluidized Bed. AICHE Journal, September, 1996, Vol. 42, N. 9, 2439 – 2452. [16] – Everton M.M. Modelagem e Simulação da Cinética Química do Tratamento das Frações Pesadas do Petróleo- TESE. Unicamp. Faculdade de Engenharia Química. 1997.

[17] - Shereve B. Indústria de Processos Químicos. 3º Edição, Cap.: 37.

[18] – Burns, L. F.; Rice, R. G.; Circulation in Bubble Columns. AICHE Journal, June, 1997, Vol. 43, N 6.1390 – 1402.

[19] - Lee S. L. P.; Lasa, H. I. Phase Holdups in Three-Phase Fluidized Beds. AICHE Journal. 1987, Vol. 33, N. 8, 1359 - 1370.

[20] - Rice, R. G.; Geary, N. W. Prediction of Liquid Circulation in Viscous Bubble Columns. AICHE Journal, 1990, Vol. 36, N. 9. 1339 - 1348.

[21] - Bird R. B., Warren E. S., Lightfoot E. N., Transport Phenomena, Wiley, 1960.

[22] – Welty J. R., Wicks C. E., Wilson R. E., Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer, Wiley, 1984, 3° Edição.

[23] - Kuo T. C., Pan C., Chieng C. C., Yang A. S., Eulerian-Lagrangian Computations on Phase Distribution of Two-Phase Bubbly Flows, International Journal for Numerical Methods in Fluids, Vol 24, 1997, 579-593.
[24] - B. E. Launder and D. B. Spalding, The numerical computation of turbulent flows, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 3, 1974, 269 – 289.

[25] – M. P. Schwarz and W. J. Turner, Applicability of the standard k-ε turbulence model to gas-stirred baths, Appl. Math. Modelling, vol. 12, june, 1988.

[26] – Steven W. Beyerlein, Rainer K. Cossmann and Host. J. Richter, Prediction of buble concentration profiles in vertical turbulent two-phase flow, Int. J. Multiphase flow, vol. 11, n. 5, pp. 629-641, 1985.

[27] - Suhas V. Patankar, Numerical heat transfer and fluid flow, Hemisphere publishing corporation, 1980. pp. 67

[28] – Z. G. Xu, D. H. T. Gotham, M. W. Collins, J. E. R. Coney, C. G. W. Sheppard and S. Merdjani, Validation of turbulence models in a simulated air-conditining unit, International Journal for Numerical Methods in Fluids, vol26, 199-215, 1998.

[29] – R. Krisna and K. Saxena. Use of na axial dispersion model for kinetic description of hydrocracking. Chemical Engineering Science, vol. 44, n. 3, 703-712, 1989.

[30] – S. Liaw, R. A. Keogh, G. A. Thomas and B. H. Davis. Catalytic hydrotreatment of coal-derived naphta using commercial catalysts. Energy & Fuel, 1994, 8, 581 – 587.