

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

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REGENERADORES INDUSTRIAIS

Liliane Maria Ferrareso Lona Batista

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Dezembro de 1994

Campinas - SP



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	77 UNICAMP
	B32m
V.	C
PREC.:	125856
PROJ.	433/95
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREC.:	R 811,00
DATA:	06/10/95
N.º CPD	

CB-00077415-2

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

B32m Batista, Lilliane Maria Ferrareso Lona
Modelagem e simulacao de regeneradores industriais / Lilliane
Maria Ferrareso Lona Batista. -- Campinas, SP : [s.n.], 1994.

Orientador : Rubens Maciel Filho.

Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Reatores fluidizados. 2. Modelos matematicos. 3. Simu-
lacao (Computadores) I. Maciel Filho, Rubens.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Quimica. III. Titulo.

Tese aprovada em 22 de dezembro de 1994 pela Banca Examinadora constituída pelos
Professores Doutores

A handwritten signature in cursive script, reading "Rubens Maciel Filho", written above a horizontal line.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - orientador

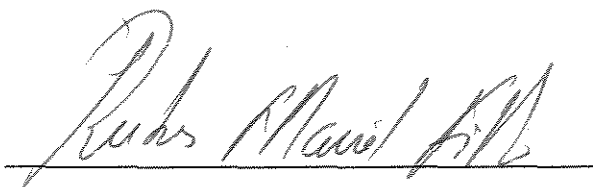
A handwritten signature in cursive script, reading "Claudio Augusto Odler do Nascimento", written above a horizontal line.

Prof. Dr. Claudio Augusto Odler do Nascimento

A handwritten signature in cursive script, reading "Milton Mori", written above a horizontal line.

Prof. Dr. Milton Mori

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pela aluna Liliane Maria Ferrareso Lona Batista, e aprovada pela Banca Examinadora em 22 de dezembro de 1994.

A handwritten signature in black ink, reading "Rubens Maciel Filho". The signature is written in a cursive style and is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - orientador

“Se vitória ou derrota de forma igual enfrentares, ambas
tendo na conta de falsas e acidentais.”

(extraído de versão do poema If de Rudyard Kipling)

Dedico este trabalho a Joinvile Batista Junior, cujo estímulo
não tem me faltado em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Rubens Maciel Filho, pela proposta e direcionamento deste trabalho, bem como pela sua dedicação e incentivos constantes.

Ao Eng. Mozart Fusco, pela participação com dados industriais e com sugestões que representaram contribuições relevantes ao trabalho.

Ao CAPES, pela bolsa de estudos fornecida durante este período.

Ao CENPES - Centro de Pesquisa da Petrobrás, pelo suporte financeiro.

Conteúdo

1	Introdução e Organização da Tese	2
1.1	Introdução	2
1.2	Organização da Tese	2
2	Revisão da Literatura e Conceitos Fundamentais	5
2.1	Introdução	5
2.2	Descrição do Processo de Regeneração	5
2.3	Cinética	8
2.4	Modelos de Literatura	11
2.5	Conclusão	19
3	Modelos de Regeneradores	21
3.1	Introdução	21
3.2	Descrição do equipamento	22
3.3	Modelo de Regeneradores: Estudo da região dos jatos	24
3.3.1	Modelo de duas regiões	24
3.3.2	Modelo <i>grid</i> Convencional	28
3.3.3	Alterações no modelo <i>grid</i>	35
3.3.4	Modelo <i>grid</i> proposto	43
3.4	Método de solução	46

3.5	Análise dos resultados	50
3.6	Conclusão	56
4	Modelos do Regenerador não Isotérmicos	58
4.1	Introdução	58
4.2	Estudo de sensibilidade paramétrica	59
4.2.1	Análise dos resultados	60
4.3	Alterações preliminares no modelo	63
4.4	Alterações na cinética de reação	66
4.4.1	Efeito da cinética de oxidação do hidrogênio	68
4.4.2	Oxidação do CO	69
4.4.3	Análise dos resultados	71
4.5	Balanco de energia	84
4.5.1	Solução do modelo <i>grid</i> proposto considerando os efeitos térmicos	90
4.5.2	Análise dos resultados	91
4.6	Aplicação do modelo <i>grid</i> ao regenerador da Petrobrás	98
4.7	Conclusão	99
5	<i>Riser</i> como regenerador	101
5.1	Introdução	101
5.2	Modelos para o <i>riser</i>	102
5.2.1	Modelo PFR pseudo homogêneo	103
5.2.2	Modelo <i>core-annulus</i>	112
5.3	Método de solução	121
5.4	Análise dos resultados	122
5.5	Conclusão	131

6	Modelo heterogêneo	132
6.1	Introdução	132
6.2	Modelos da partícula de catalisador	133
6.2.1	Modelo heterogêneo de retração do centro do catalisador	135
6.2.2	Modelo heterogêneo sem retração do catalisador	152
6.3	Método de solução	156
6.4	Análise dos resultados	158
6.5	Conclusão	178
7	Conclusões e Trabalhos Futuros	179
A	Teste para validar o método de solução proposto	184
B	Calor de reação e específico do gás e sólido	186
B.1	Cálculo de calor específico	186
B.2	Calores de reação das oxidações de combustão	186
C	Estudo da porosidade aparente	188
D	Cálculo da velocidade terminal da partícula	192
E	Dedução da equação de porosidade central	197
F	Estudo paramétrico na correlação de E_{mf}	199
G	Perfis radiais de porosidade para diversas E_{avg}	201
H	Nomenclatura	203

Lista de Figuras

2.1	Esquema de uma unidade de craqueamento catalítico	7
3.1	Esquema do sistema de regeneração	23
3.2	Esquema proposto para representar o leito fluidizado	44
3.3	Perfil de O_2 nas fases bolha emulsão para o modelo de 2 regiões	52
3.4	Perfil de concentração mássica de coque para o modelo de 2 regiões	52
3.5	Perfil da fração molar de O_2 na fase diluída (bolha + jatos)	54
3.6	Perfil da fração molar de O_2 na região densa (grid + emulsão)	54
3.7	Perfil de concentração mássica de coque para diversos modelos	55
3.8	Perfil de concentração mássica de coque para o modelo grid proposto, tendo o ângulo de expansão dos jatos como parâmetro	55
4.1	Perfil de concentração de coque para o modelo de 2 regiões, tendo k_{be} como parâmetro	62
4.2	Perfil de O_2 para o modelo de 2 regiões, tendo k_{be} como parâmetro	63
4.3	Efeito da utilização de cinética de oxidação total ou parcial no perfil de concentração de coque	67
4.4	Efeito da utilização de fração ou concentração molar na equação de balanço	67
4.5	Efeito da cinética de oxidação do H no perfil de H_2O	75
4.6	Perfil de conversão C e H quando a cinética de formação da água é considerada	76
4.7	Efeito da cinética de oxidação do H no perfil de O_2	76

4.8	Perfil da fração molar de CO. Efeito da cinética de oxidação do H	77
4.9	Perfil da fração molar de CO ₂ . Efeito da cinética de oxidação do H	77
4.10	Efeito da cinética de oxidação heterogênea do CO no perfil de monóxido de carbono	78
4.11	Efeito da cinética de oxidação heterogênea do CO no perfil de CO ₂	78
4.12	Efeito da cinética de oxidação heterogênea do CO no perfil de O ₂	79
4.13	Efeito da cinética de oxidação heterogênea do CO no perfil de concentração de carbono	79
4.14	Efeito da cinética de oxidação heterogênea do CO no perfil de hidrogênio .	80
4.15	Efeito da cinética de oxidação homogênea do CO no perfil de O ₂	80
4.16	Efeito da cinética de oxidação homogênea do CO no perfil de monóxido de carbono	81
4.17	Efeito da cinética de oxidação homogênea do CO no perfil de CO ₂	81
4.18	Perfil de concentração de carbono. Efeito da oxidação homogênea do CO .	82
4.19	Perfil de concentração de hidrogênio. Efeito da oxidação homogênea do CO	82
4.20	Perfil de concentração molar média dos gases	83
4.21	Efeito do modelo usado na concentração de O ₂	83
4.22	Perfil de temperatura e composição média do gás	95
4.23	Conversão mássica do hidrogênio e carbono	95
4.24	Perfis de temperatura do leito em função do modelo adotado	96
4.25	Perfis de temperatura tendo o ângulo de expansão dos jatos como parâmetro	96
4.26	Comparação entre temperatura experimental à saída do reator e calculada pelos modelos de 2 regiões e grid	97
4.27	Perfil de temperatura em função do tipo de reação considerada	97
4.28	Perfil de concentração do CO e O ₂ em função do tipo de reação considerada	98
5.1	Efeito da porosidade do leito nos perfis de concentração de oxigênio	126

5.2	Efeito da expressão de velocidade terminal no método 1 de cálculo da porosidade	127
5.3	Perfil de porosidade quando se adota o método 2 e $\phi = 2$	127
5.4	Perfil de porosidade quando se adota o método 2 e ϕ função no número de Froude	128
5.5	Perfil de porosidade quando se adota o método 3	128
5.6	Composição média dos gases e temperatura ao longo dos dois vasos de regeneração	129
5.7	Conversão de carbono e hidrogênio ao longo dos dois vasos de regeneração	129
5.8	Perfil de O_2 para modelo PFR e <i>core-annulus</i> , quando se usa eq. de Zhang <i>et al.</i> (1991) para se determinar E_a	130
5.9	Perfil de O_2 para modelo PFR e <i>core-annulus</i> , quando se usa eq. de E_{mf}	130
6.1	Esquema considerado no modelo para uma partícula de catalisador	136
6.2	Perfis de temperatura do sólido, tendo o coeficiente de transferência de calor como parâmetro	148
6.3	Perfis de temperatura do sólido e gás, tendo a área interfacial entre as fases como parâmetro	149
6.4	Perfis de temperatura do sólido, tendo av como parâmetro	149
6.5	Perfis C para o modelo heterogêneo e homogêneo isotérmico e adiabático	150
6.6	Perfis de T_s e T_g para o modelo heterogêneo e temperatura do leito para o modelo pseudo-homogêneo	150
6.7	Perfil do raio adimensional do catalisador tendo Sh^* como parâmetro	151
6.8	Perfil do raio adimensional do catalisador tendo D_{eA} como parâmetro	151
6.9	Perfis de temperatura do gás e sólido tendo ha_v como parâmetro	163
6.10	Perfis de temperatura da partícula tendo ha_v como parâmetro	163
6.11	Perfil de fração molar do CO tendo ha_v como parâmetro	164
6.12	Perfil de concentração mássica de carbono tendo ha_v como parâmetro	164
6.13	Perfil de fração molar de CO_2 tendo ha_v como parâmetro	165

6.14	Perfil de fração molar de H_2O tendo ha_v como parâmetro	165
6.15	Perfil de fração molar de O_2 tendo ha_v como parâmetro	166
6.16	Perfis de temperatura da partícula tendo o tempo de residência como parâmetro	166
6.17	Perfis de fração molar de O_2 tendo o tempo de residência como parâmetro	167
6.18	Perfis de fração molar de CO_2 tendo o tempo de residência como parâmetro	167
6.19	Perfis de fração molar de CO tendo o tempo de residência como parâmetro	168
6.20	Perfis de temperatura da partícula e do gás quando a oxidação homogênea do CO não é considerada	168
6.21	Perfis de T_s e T_g para a região das bolhas, tendo ha_v como parâmetro . . .	171
6.22	Perfis de T_s e T_g quando o tempo de residência vale 16s	171
6.23	Perfis de fração molar dos componentes gasosos quando o TR vale 16s . . .	172
6.24	Perfis de fração molar de CO , nas fases bolha e emulsão, tendo ha_v como parâmetro	172
6.25	Perfis de T_s e T_g para a região das bolhas, tendo TR como parâmetro . . .	173
6.26	Perfis de concentração mássica do carbono, tendo TR como parâmetro . .	173
6.27	Perfis de T_s e T_g , tendo TR como parâmetro, e T do leito para o modelo pseudo-homogêneo	174
6.28	Perfis de C para modelo pseudo-homogêneo e heterogêneo	174
6.29	Perfis de T_s e T_g para a região dos jatos e bolhas	175
6.30	Perfis de T_s e T_g para a região do <i>riser</i> tendo TR e ha_v como parâmetros, e perfil da T do leito do modelo pseudo-homogeneo	175
6.31	Perfis de C tendo TR e ha_v como parâmetros, e perfil de C obtido do modelo pseudo-homogeneo	176
6.32	Perfis de T_s ao longo dos dois vasos de regeneração	176
6.33	Perfis de fração molar do gás ao longo dos dois vasos de regeneração	177
6.34	Perfis de C ao longo dos dois vasos de regeneração	177

7.1	Esquema de uma unidade de regeneração de catalisador que utiliza a recirculação de sólido	182
C.1	Porosidade aparente em função do fluxo de sólido, para o grupo A	189
C.2	Porosidade aparente em função do fluxo de sólido, para o grupo B	190
C.3	Porosidade aparente em função da velocidade do gás, para o grupo A	190
C.4	Porosidade aparente em função da velocidade do gás, para o grupo B	191
D.1	Perfis do coeficiente de arraste	195
D.2	Comparação entre a velocidade terminal calculada por dois métodos diferentes	196
G.1	Perfis radiais de porosidade, em função do raio do equipamento, para alguns valores de porosidade média	202

Lista de Tabelas

2.1	Comparação entre os modelos de literatura apresentados na revisão bibliográfica	19
3.1	Parâmetros usados na equação (3.9)	33
3.2	Concentração na fase <i>grid</i> obtida através da equação (3.9)	34
3.3	Comparação do fluxo mássico entre as fases e fluxo de gás alimentado . . .	36
3.4	Dados operacionais do regenerador	51
4.1	Efeito da variação de parâmetros que afetam de maneira direta as equações de balanço de massa	61
4.2	Efeito da variação de K_{bc} e K_{ce} no valor de K_{be}	61
4.3	Parâmetros cinéticos usados na simulação	70
4.4	Efeito do calor gerado em cada reação na zona <i>grid</i> quando o ângulo de expansão dos jatos é de 35°	93
4.5	Efeito do ângulo de expansão dos jatos quando o caso 4 é adotado	93
4.6	Condições de operação e dimensões do regenerador utilizadas para fig. 4.26	94
4.7	Erro percentual calculado para o modelo <i>grid</i> e de duas regiões	94
5.1	Condições de operação e dimensões do reator	124
6.1	Frações molares dos componentes gasosos	162
6.2	Concentrações mássicas e temperaturas	162

7.1	Comparação entre os dados experimentais e calculados através dos modelos apresentados neste trabalho	183
A.1	Comparação entre os resultados obtidos de um sistema de equações resolvido pelo método numérico e analítico.	185
F.1	Efeito da variação de parâmetros no valor de Emf	199
F.2	Efeito da variação da temperatura e pressão no valor da massa específica do gás	200
F.3	Efeito da variação da massa específica do gás no valor de Emf	200

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de modelos determinísticos para a simulação de regeneradores industriais de craqueamento catalítico.

O regenerador consiste de um reator de leito fluidizado em série com um reator do tipo leito arrastado ascendente. Para o primeiro vaso, serão desenvolvidos um modelo de duas regiões e modelos que levam em consideração a região dos jatos, onde observações experimentais são incorporadas às hipóteses do modelo. Para o leito arrastado, será adotado um modelo tipo *plug flow*, e em seguida, um modelo *core-annulus*, a fim de levar em conta a distribuição radial não homogênea das partículas.

A fim de levar em consideração as diferenças de temperatura entre as fases gasosa e particulada, modelos heterogêneos são também desenvolvidos. Inicialmente, utiliza-se o *retracting core model*, e em seguida, é proposto um modelo que assume que o raio da partícula mantém-se constante.

Para todos os casos, assume-se que estejam ocorrendo no regenerador as reações de oxidação heterogênea do hidrogênio, carbono e monóxido de carbono, assim como a oxidação homogênea do CO. As equações dos modelos são resolvidas numericamente, o que permite levar em conta alterações das propriedades físicas do sistema ao longo do reator.

Capítulo 1

Introdução e Organização da Tese

1.1 Introdução

O regenerador de partículas de catalisador é um equipamento largamente utilizado na indústria petroquímica. No craqueamento do gasóleo, além dos derivados do petróleo, forma-se também o coque. Este subproduto indesejável é um hidrocarboneto que se deposita na superfície do sólido, promovendo a desativação do catalisador.

Como a formação do coque ocorre muito rapidamente (em poucos segundos), um regenerador de partículas é utilizado, em geral, acoplado ao reator de craqueamento catalítico, e opera em regime de fluidização rápida, o que permite o transporte pneumático do sólido recuperado de volta ao conversor.

O objetivo deste trabalho é a modelagem e simulação da unidade de regeneração, que consiste de um reator de leito fluidizado em série com um reator de leito arrastado ascendente (*riser*), onde ocorre a oxidação do coque na presença de oxigênio à alta temperatura. Uma descrição detalhada deste equipamento encontra-se na secção 3.2.

1.2 Organização da Tese

O capítulo 2 apresenta uma revisão de modelos de literatura destinados a simulação de reatores de leito fluidizado, onde considera-se, com frequência, ou o caso mais simples, baseado na teoria das duas fases, que assume que todo o leito seja formado por bolhas de gás e emulsão gás-sólido; ou o caso onde distingue-se a região dos jatos de ar do resto do reator (modelos *grid*).

O capítulo 3 destina-se à aplicação de um modelo de duas regiões e de modelos *grid* na

simulação do regenerador de leito fluidizado a fim de se verificar o que mais se adequa à modelagem deste tipo de reator. Ainda no capítulo 3, faz-se observações em relação às incoerências às vezes encontradas nos resultados quando um modelo *grid* convencional é utilizado. Desta forma, várias propostas para modelar a região dos jatos são sugeridas, finalizando com o desenvolvimento de um novo modelo *grid*. Este novo modelo leva em consideração observações experimentais em relação à existência da zona morta entre dois jatos adjacentes, ao ângulo de expansão dos jatos, à coalescência de dois jatos vizinhos, e à entrada de gás e sólido no interior dos jatos; fatos que não eram levados em conta nos modelos de jatos já existentes.

Este novo enfoque dado à região dos jatos facilita a aproximação do modelo quando o sistema de distribuição de ar à entrada do reator tem uma configuração diferente daquela de uma placa com orifícios uniformemente distribuídos.

As equações do modelo *grid* proposto resultam num sistema de equações integro-diferenciais, que são resolvidas numericamente, o que permite levar em conta alterações de todas as propriedades físicas do sistema ao longo do reator. Na literatura, o tratamento analítico é geralmente empregado, principalmente em se tratando de modelos que levam em consideração a região dos jatos.

Como o objetivo do capítulo 3 é somente a escolha do melhor modelo, simplificações foram impostas em relação às reações químicas consideradas e efeitos térmicos. No capítulo 4, todas as simplificações serão retiradas, de forma que considera-se reator adiabático, e assume-se que além da oxidação do coque estejam ocorrendo as oxidações homogênea e heterogênea do monóxido do carbono.

Baseado em estudos experimentais, que mostram que na oxidação do coque, a combustão do hidrogênio é mais rápida que a do carbono, neste trabalho, desvincula-se a relação entre a formação de água e consumo de coque, pois assume-se cinéticas diferentes para a oxidação do hidrogênio e carbono. A consideração de todas estas reações químicas é bastante incomum nos modelos de regeneradores apresentados em literatura. O capítulo 4 apresenta também o efeito de cada reação nos perfis de concentração e geração de calor no sistema.

O capítulo 5 trata da modelagem do regenerador de leito arrastado ascendente (*riser*). Devido às altas velocidades adquiridas por gases e sólidos no interior do *riser*, inicialmente é considerado um modelo de fluxo empistonado para caracterizar o comportamento destas duas fases. Baseado em estudos experimentais, que mostram que existe uma distribuição radial não homogênea das partículas, um segundo modelo, *core-annulus*, também será desenvolvido no capítulo 5. Este modelo assume que radialmente o leito seja composto por dois reatores concêntricos: um cilíndrico (*core*), onde a suspensão gás-sólido é mais diluída, e um anular (*annulus*) caracterizado por um filme mais denso de partículas.

No modelo *core-annulus*, serão apresentadas duas maneira de se representar a região anular baseado no comportamento hidrodinâmico: inicialmente assume-se fluxo empistonado

para as partículas, e em seguida considera-se modelo de mistura perfeita, a fim de levar em consideração o fluxo de partículas descendente próximo à parede do *riser*.

Ainda no capítulo 5, serão apresentadas algumas maneiras de se calcular o perfil axial de porosidade do leito. Atenção especial é dada ao estudo de porosidade por ser ela a propriedade do sistema que tem mais influência nos perfis de concentração e temperatura obtidos. No modelo *core-annulus*, um procedimento de cálculo será desenvolvido a fim de se determinar o diâmetro da região central.

Nas modelagens apresentadas nos capítulos 3, 4 e 5, utiliza-se modelos pseudo-homogêneos, onde a presença das partículas de catalisador é levada em consideração através do termo de porosidade do leito. Entretanto, para reações rápidas e altamente exotérmicas pode haver alguma diferença entre as condições na partícula e no seio da mistura gás-sólido. Baseado nisto, no capítulo 6 será desenvolvido um modelo heterogêneo, que irá determinar se a inclusão de equações para a partícula é um fator importante.

Inicialmente será apresentado um modelo baseado no *retracting core model*, que irá verificar a importância ou não de se considerar a diminuição do raio da partícula de catalisador a medida que a reação se processa. Um segundo modelo, que assume que o diâmetro do sólido se mantém constante, será também desenvolvido, e será empregado tanto para o *riser* como para as regiões de jato e leito de bolhas do regenerador de leito fluidizado.

As mesmas reações químicas consideradas no reator de leito fluidizado são também levadas em conta na modelagem do *riser* e no modelo heterogêneo. Analogamente, para todas as modelagens utiliza-se solução numérica.

Finalmente no capítulo 7, serão apresentadas as conclusões mais relevantes do trabalho, assim como sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão da Literatura e Conceitos Fundamentais

2.1 Introdução

Em geral, o regenerador de partículas consiste de um reator de leito fluidizado, onde ocorrem reações de oxidação do hidrocarboneto (coque) formado na superfície das partículas de catalisador. Esta camada de carbono cobre os sítios ativos e promove a desativação do sólido.

A descrição de uma unidade de craqueamento catalítico típica, com a apresentação dos vasos de reação de craqueamento e de oxidação do coque, será vista na secção 2.2. A secção 2.3 apresenta a cinética de oxidação do coque geralmente utilizada nas modelagens matemáticas da literatura. Estes modelos consideram, na maioria das vezes, somente as reações heterogêneas da queima do hidrocarboneto, não levando em consideração a oxidação homogênea em fase gasosa, e heterogênea, na partícula, do monóxido de carbono.

A secção 2.4 faz um levantamento bibliográfico de vários modelos de regeneradores e reatores de leito fluidizado existentes em literatura, enfocando as principais hipóteses de cada modelo e suas técnicas de solução. A secção 2.5 apresenta as conclusões deste capítulo.

2.2 Descrição do Processo de Regeneração

Em geral, pode-se dizer que a unidade de craqueamento catalítico de uma indústria petroquímica compreende basicamente um vaso de reação, um de separação e um de regeneração como pode ser visto na Figura 2.1.

O gásóleo parcialmente vaporizado e partículas de catalisador a altas temperaturas (acima de 650 C) são alimentados no reator, onde ocorrem reações endotérmicas de craqueamento. Como subproduto desta reação, uma camada de hidrocarboneto se forma na superfície do sólido. A formação do coque ocorre muito rapidamente (na ordem de poucos segundos), de forma que as reações de craqueamento se dão em reatores de fluidização rápida. As partículas de catalisador, geralmente zeólitas de diâmetro muito pequeno, são facilmente transportadas pelo fluxo de gásóleo ao longo do reator.

O catalisador desativado flui para o vaso de separação (*stripper*), onde vapor de água é injetado a fim de minimizar a quantidade de vapores de hidrocarboneto que vão para o regenerador. Os gases de craqueamento após passarem por ciclones vão para a torre de fracionamento.

O coque, depositado na superfície do catalisador, reduz a área disponível para a reação de craqueamento catalítico e provoca a inativação do catalisador. Com o objetivo de restaurar sua atividade, as partículas são retiradas continuamente dos vasos de reação e enviadas para o regenerador, onde o coque é queimado com o ar e a atividade catalítica restaurada. No sistema de regeneração, o ar à alta temperatura entra no leito fluidizado através da grade distribuidora de ar. Passa então pela região dos jatos, formada por uma zona densa, *grid*, e uma diluída, zona jato. A vazão de ar que deixa a região dos jatos flui para a fase densa e se divide entre a fase bolha e emulsão. A medida que o ar ascende, o oxigênio é transferido da fase diluída para a emulsão.

A quantidade de ar que flui na fase emulsão é a necessária para permitir que o leito se mantenha nas condições de mínima fluidização. O restante atravessa o leito na forma de bolhas.

A fase diluída (*freeboard*), acima do leito propriamente dito, é constituída de partículas que são lançadas para fora da fase densa quando as bolhas gasosas são rompidas ao atingirem a superfície do leito. As partículas pequenas, com velocidade terminal menor que a velocidade superficial do gás, atingem os ciclones e são devolvidas ao leito. Partículas maiores, com velocidade terminal maior que a velocidade superficial do gás, ascendem até que sua velocidade terminal se anule, e depois retornam diretamente para o leito. O catalisador regenerado, com pequeno teor de coque, retorna ao vaso de reação.

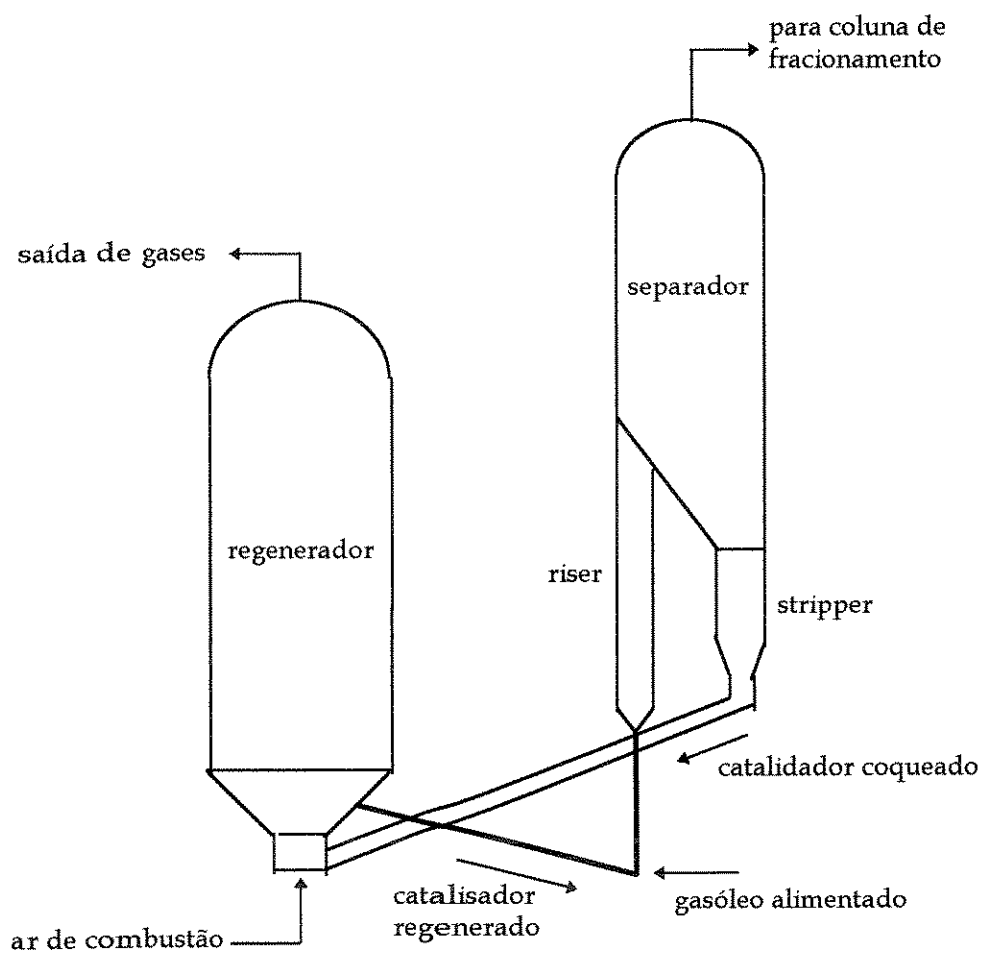
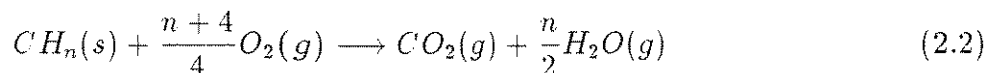
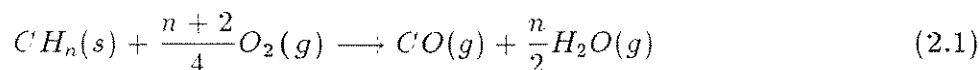


Figura 2.1: Esquema de uma unidade de craqueamento catalítico

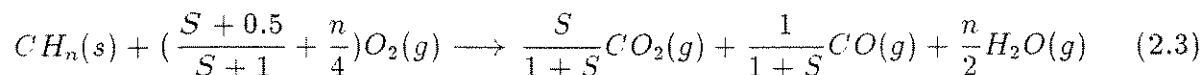
2.3 Cinética

O hidrocarboneto depositado na superfície do catalisador é comumente representado por CH_n , onde “n” é um número entre 0.4 e 2.0.

Baseado nesta fórmula, em geral, as reações de oxidação do coque podem ser expressas por:



Englobando estas duas reações, como sugere Krishna e Parkin (1985) e Moley e De Lasa (1987), tem-se:



S corresponde à razão molar entre CO_2 e CO no sítio do catalisador. Alguns trabalhos em literatura sugerem correlações para expressar este parâmetro. Errazu *et al.* (1979), Arthur (1951) e Weisz (1968) tentaram analisar a razão entre CO_2 e CO experimentalmente. Liang *et al.* (1989) e Arthur (1951) apresentaram correlações que são válidas dentro de uma grande faixa de temperatura. Errazu *et al.* (1979), apresentam três diferentes expressões para diferentes faixas de temperatura, como pode ser visto abaixo:

- $T < 803 \text{ K}$
 $S = 9.53 \times 10^{-4} \times \exp(5585/T)$
- $803 \text{ K} < T < 873 \text{ K}$
 $S = 1 + (T-873) \times 1.43 \times 10^{-3}$
- $T > 873 \text{ K}$
 $S = 1.1 + (T-873) \times 6.1 \times 10^{-3}$

As equações da taxa para as reações (2.1) e (2.2) podem ser expressas por :

$$-R_1 = \frac{K_1 \times P \times Y \times C_c \times W}{M_c} \quad (2.4)$$

$$-R_2 = \frac{K_2 \times P \times Y \times C_c \times W}{M_c} \quad (2.5)$$

onde:

K_1 = constante da taxa da reação 2.1 [$\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}$]

K_2 = constante da taxa da reação 2.2 [$\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}$]

R_1 = taxa da reação 2.1 [kmol s^{-1}]

R_2 = taxa da reação 2.2 [kmol s^{-1}]

M_c = peso molecular médio do coque [Kg/Kmol];

W = massa de catalisador [Kg];

C_c = concentração mássica de coque [Kgcoque/Kgcatal];

Y = fração molar de oxigênio;

P = pressão do sistema [atm];

A equação global da taxa é obtida combinando estas 2 equações.

$$-R_c = \frac{K_c \times P \times Y \times C_c \times W}{M_c} \quad (2.6)$$

onde:

R_c = taxa de reação do coque [Kmol/s];

K_c = constante da taxa global de reação [$1/(\text{atm} \times \text{s})$].

Segundo Liang *et al.* (1989) tem-se:

$$K_c = 3 \cdot 10^5 \times \exp(-26200/RT) \quad (2.7)$$

Se a razão entre a massa de coque oxidado pelas reações (2.1) e (2.2) é "S", então esta razão é igual a razão molar entre CO_2 e CO produzido nas 2 reações de tal forma que :

$$S = \frac{-R_2}{-R_1} = \frac{K_2}{K_1} = \frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} \quad (2.8)$$

Combinando (2.8) e (2.6) tem-se que :

$$K_1 = \frac{Kc}{S+1} \quad (2.9)$$

$$K_2 = \frac{S \times Kc}{S+1} \quad (2.10)$$

Então, por estequiometria, a taxa de consumo de oxigênio pode ser expressa por :

$$-R_{O_2} = \frac{Kl \times P \times Y \times Cc \times W}{Mc} \quad (2.11)$$

onde:

Kl = constante da taxa da reação de consumo de O_2 pela oxidação do coque ($\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}$)

R_{O_2} = taxa de consumo de O_2 na oxidação do coque [kmol/s]

$$Kl = \frac{(n+2) \times K1}{4} + \frac{(n+4) \times K2}{4} \quad (2.12)$$

Da mesma forma, a taxa de produção de água pode ser representada por:

$$R_{H_2O} = \frac{Kll \times P \times Y \times Cc \times W}{Mc} \quad (2.13)$$

onde:

Kll = constante da taxa da reação de formação de H_2O pela oxidação do coque ($\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}$)

R_{H_2O} = taxa de formação de H_2O na oxidação do coque [kmol/s]

$$Kll = \frac{(K1 + K2) \times n}{2} \quad (2.14)$$

A partir das estequiometrias das reações de oxidação heterogênea (2.1) e (2.2), pode-se estimar a produção de monóxido e dióxido de carbono proveniente da combustão do coque:

$$R_{CO} = \frac{K_1 \times P \times Y \times Cc \times W}{Mc} \quad (2.15)$$

$$R_{CO_2} = \frac{K_2 \times P \times Y \times Cc \times W}{Mc} \quad (2.16)$$

onde:

R_{CO} = taxa de formação de CO na oxidação do coque [kmol/s]

R_{CO_2} = taxa de formação de CO₂ na oxidação do coque [kmol/s]

2.4 Modelos de Literatura

Ao longo dos anos, vários modelos vêm sendo desenvolvidos para simular os regeneradores industriais de catalisadores de craqueamento catalítico que operam com o leito de partículas fluidizado. Será apresentado um levantamento de vários modelos para simulação destes regeneradores, em ordem crescente de complexidade.

Grace (1984) considera em seu modelo que o leito catalítico é composto de duas fases : fase bolha e fase densa. Não distingue a região próxima à grade distribuidora de ar do resto do reator.

As hipóteses principais de seu modelo são :

- O fluxo de gás na fase bolha é do tipo *plug flow*;
- Não existe fluxo de gás na fase emulsão;
- O diâmetro das bolhas é considerado constante;
- Partículas de catalisador estão presentes na fase bolha sendo que, a reação química ocorre nas duas fases;
- A transferência de massa entre as fases bolha e emulsão ocorre através da área interfacial sendo representada por um coeficiente de transferência de massa;
- Ambas as fases são perfeitamente misturadas na direção radial.

Westerink e Westerterp (1990) com o objetivo de comparar modelos em termos de condições de operação seguras citam mais três modelos de reatores de leito fluidizado :

- Modelo de Deemter (1961);
- Modelo simplificado de Werther (1978) ;
- Modelo de Werther e Hegner (1980).

Diferem do modelo de Grace (1984) pois não consideram reação na fase bolha.

Os três consideram modelo de duas regiões e leito isotérmico, diferindo entre si apenas no tratamento dado à transferência de massa entre as regiões, e ao fluxo de gás na fase emulsão.

Deemter (1961) assume que não existe fluxo de gás na fase emulsão e que o transporte de massa ocorre através da área interfacial sendo representado por um coeficiente de transferência de massa.

Werther (1978) considera que existe um filme separando as duas fases sendo o transporte de massa feito por difusão. Considera ainda não existir fluxo de gás na fase densa e que a reação química se dá também no filme.

Werther e Hegner (1980) fazem as mesmas hipóteses de Werther (1978) porém consideram fluxo de gás na fase densa, sendo que a quantidade de gás que atravessa o leito sob a forma de bolha é o gás em excesso para manter o leito nas condições de mínima fluidização.

Kunni e Levenspiel (1969) desenvolveram um modelo considerando o leito borbulhante composto por três fases : bolha, emulsão e nuvem, que utiliza as seguintes suposições :

- Cada bolha carrega consigo um rastro de sólido , criando uma circulação de sólidos no leito, com escoamento ascendente na parte inferior das bolhas e descendente no resto da emulsão;
- A reação química se dá nas três fases;
- As bolhas tem tamanhos semelhantes e estão uniformemente distribuídas;
- O fluxo de gás nas fases emulsão e nuvem são negligenciáveis;
- A emulsão permanece nas condições de mínima fluidização;
- As bolhas não são isentas de catalisador.

Behie e Kehoe (1973) propuseram um modelo que considera uma região de jato próximo ao distribuidor de ar e uma fase densa, constituídas por bolhas gasosas e emulsão gás-sólido. As principais hipóteses do modelo são :

- O gás entra no leito através de jato, e a uma certa altura, o jato é quebrado e o fluxo de gás é dividido entre a fase bolha e a fase emulsão.
- Os jatos são perfeitamente agitados radialmente com *plug-flow* na direção axial;
- A transferência de gás entre o jato e emulsão ocorre através da área interfacial entre as duas fases sendo representada por um coeficiente de transferência de massa;
- Não existe reação química nos jatos, devido a concentração de catalisador ser consideravelmente baixa nesta região;
- A fase densa é abordada com um modelo convencional de duas regiões.

Behie e Kehoe (1973) assumem leito isotérmico. As equações do modelo são resolvidas analiticamente.

Grace e de Lasa (1978), com o objetivo de observar a sensibilidade do modelo de Behie e Kehoe (1973) em relação às considerações de ser a fase densa perfeitamente agitada e

não haver sólidos nos jatos, consideram dois modelos simples alternativos e os compara com o modelo de Behie e Kehoe (1973) e com o modelo de duas regiões.

O primeiro modelo alternativo considera a fase densa estagnada e a existência de sólidos nos jatos.

O segundo considera a fase densa composta de duas partes : a primeira do início da grade distribuidora de ar até a altura final do jato é suposta estagnada e, acima dos jatos, considera-se fase perfeitamente agitada. Nestes dois casos, não são considerados os balanços de energia, e as equações do modelo também são resolvidas por métodos analíticos.

Concluem que:

- Os dois modelos alternativos e o de Behie e Kehoe (1973) apresentam resultados muito mais próximos se comparados com os obtidos pelo modelo de duas regiões;
- Ambos modelos alternativos predizem menores conversões que o modelo de Behie e Kehoe (1973);
- Ignorando a fase dos jatos, pequenos erros são observados quando se tem reações lentas, ao passo que existe uma grande influência desta região para reações rápidas;
- Para reações rápidas, a conversão devido a reação que ocorre dentro do jato pode ser significativa.

Errazu *et al.* (1979) apresentam um modelo de regenerador de craqueamento catalítico, como o proposto por Behie e Kehoe (1973), porém incluem um balanço térmico global considerando operação adiabática. Um modelo de mistura perfeita, sob o ponto de vista térmico, é usado, onde se negligencia o gradiente de temperatura entre as fases, em vista da alta capacidade calorífica da fase emulsão.

No equacionamento do modelo, levam em consideração somente as reações de oxidação do coque. A oxidação homogênea e heterogênea do monóxido de carbono é negligenciada.

Os coeficientes de transferência de massa são considerados os mesmos para os diferentes compostos químicos. Esta hipótese introduz um erro pequeno ao modelo, mas simplifica bastante o tratamento matemático.

As equações de balanço são resolvidas de forma analítica, de forma que se obtém expressões que representam a composição dos componentes em função da temperatura. Estas expressões e o balanço de energia são resolvidos de forma iterativa, até se determinar as concentrações e temperatura do leito.

Errazu *et al.* (1979) concluem que os resultados conseguidos diferem radicalmente do obtido através do modelo de duas regiões.

De Lasa e Grace (1979) propuseram um modelo para a reação da queima do coque na região denominada *freeboard*, com inclusão do efeito de recirculação das partículas através dos ciclones. Na fase densa consideram o modelo convencional de duas fases.

Para a fase diluída (*freeboard*) fazem as seguintes hipóteses :

- São desprezadas as interações partícula-partícula, bem como a formação de agrupamento de partículas;
- O escoamento do gás e do sólido é considerado do tipo *plug flow*, desprezando-se os gradientes de velocidade na direção radial;
- Não ocorre reação química nos ciclones ;
- A temperatura do gás que entra na região da fase diluída é suposta como sendo igual a temperatura do leito denso de partículas;
- Considera-se ainda estado estacionário e operação adiabática.

Apresentam um balanço de energia global e um na região diluída. Assumem modelo de mistura perfeita sob o ponto de vista térmico. Também neste caso, as equações do modelo são resolvidas de forma analítica.

Os autores concluem que o efeito da região diluída pode ser bastante significativo, especialmente para leitos rasos e para casos em que o diâmetro da partícula se aproxima do diâmetro crítico (em que a velocidade terminal é igual à velocidade superficial do gás).

Liang *et al.* (1989) analisam e comparam três diferentes modelos de regeneradores de catalisadores de craqueamento catalítico em leito fluidizado :

- Modelo simples de duas regiões;
- Modelo que considera a região dos jatos ;
- Modelo de três regiões, que considera a fase nuvem.

Nestes três modelos é assumido somente as reações heterogêneas de oxidação do coque. Foi proposto ainda um balanço de energia subdividindo o regenerador em dois estágios termicamente uniformes : fase densa e fase diluída, onde cada fase está a uma temperatura distinta. As equações dos modelos são resolvidas de forma analítica. Algumas hipóteses são feitas para o balanço térmico:

- A fase densa e o catalisador à saída do regenerador estão à mesma temperatura
- A fase diluída e o gás de saída estão à mesma temperatura
- A eficiência dos ciclones é de 100%
- A perda de calor é proporcional à temperatura e à área do regenerador.

Comparam os resultados obtidos com os dados do regenerador industrial da Refinaria de Óleo de Kaohsiung e concluem que, para este caso em específico, o modelo de três regiões combinado com o balanço térmico é o mais adequado. Concluem ainda que o modelo que considera a região dos jatos é apropriado para regeneradores de leitos rasos.

Floarea e Straja (1989) propõem um modelo onde o leito é dividido em duas zonas :

- fase densa, composta de bolhas e emulsão;
- fase próxima à grade distribuidora de ar, composta de jato e emulsão, sendo esta última denominada de zona *grid*.

Consideram que o grau de agitação varia ao longo do leito e subdividem a zona *grid* em três regiões :

- região morta;
- região quasi-morta;
- região de mistura intermitente.

Assumem que ocorre reação química nestas três regiões da zona *grid*, e que a altura delas seja a mesma. Consideram ainda que a porosidade é a mesma nas fases emulsão e *grid* e que existe transferência de massa e calor entre as zonas *grid* e jato e entre as zonas densa e bolha.

Investigam o caso de reação irreversível de primeira ordem e resolvem o conjunto de equações analiticamente.

Nas equações de balanço de massa e energia das fases emulsão e *grid* aparece um parâmetro de ajuste do modelo que expressa o grau de agitação do sistema.

Concluem que a maior parte do reagente é transformado na zona *grid*, apenas uma pequena parte na fase densa.

Gan-Tang Chen *et al.* (1982) desenvolvem um modelo matemático para simulação de reatores de leito fluidizado onde consideram que o leito é composto de quatro zonas e quatro regiões.

Na direção vertical, a partir do distribuidor de ar, existem quatro zonas :

- zona *grid*: onde o gás passa antes de formar as bolhas;
- zona de aumento de diâmetro das bolhas : nesta região o diâmetro aumenta devido à coalescência das bolhas;
- zona de diâmetro da bolha estável : que correspondem à região onde as bolhas atingem um volume máximo;
- zona *freeboard*: acima da superfície do leito.

Na fase densa existem quatro regiões ou fases :

- fase bolha;
- fase *halo*: região de nuvem e rastro combinadas movendo com a mesma velocidade das bolhas;
- fase *upflow*: região da emulsão onde o gás sobe através dos interstícios entre as partículas;
- fase *dowflow*: região onde o gás flui para baixo juntamente com as partículas.

Apresentam um balanço de massa e energia para cada uma das fases e consideram que a temperatura do gás é a mesma da do catalisador.

Mahmoud (1988) desenvolvem um modelo onde consideram que o leito fluidizado pode ser dividido em um número de estágios equivalentes em série.

Consideram que a altura de cada estágio é igual ao diâmetro médio da bolha e que cada

estágio consiste de três fases : bolha, nuvem e emulsão. Assume-se que estejam ocorrendo reações isotérmicas de primeira ordem nas fases emulsão e nuvem.

Considera-se também que as bolhas são de mesmo tamanho e uniformemente distribuída. Sabe-se que em leitos fluidizados reais as bolhas aumentam de tamanho ao longo do comprimento, principalmente devido à coalescência. Entretanto, Bukur *et al.* (1987) e Bukur e Nasif (1985) tem estudado o efeito da variação do diâmetro das bolhas na performance de reatores de leito fluidizado, e concluem que o uso de um diâmetro de bolha efetivo constante para todo o leito parece funcionar bem para diferentes tipos de modelos de reatores de leito fluido.

A principal diferença deste modelo em relação aos demais é que, apesar das equações de balanço de massa serem resolvidas analiticamente e não numericamente, consegue-se obter um perfil de concentração para a fase emulsão onde variações nos parâmetros do modelo podem ser avaliadas a cada estágio.

Faltsi-Saravelou e Vasalos (1991) desenvolvem um modelo dinâmico para simular um reator de leito fluidizado adiabático. Consideram o leito composto de duas zonas : densa e diluída (*freeboard*). A zona densa inclui bolhas e emulsão de acordo com a teoria das duas fases. O *freeboard* é modelado como um reator "PFR" ideal.

A principal novidade no trabalho de Faltsi-Saravelou e Vasalos (1991) é que o sistema de equações integro-diferenciais é resolvido numericamente usando um procedimento iterativo.

Desta forma foi possível levar em conta variações na massa específica do gás, velocidade superficial e propriedades físicas das bolhas ao longo do comprimento do reator.

Além disso cinéticas mais complexas puderam ser consideradas e não as de primeira ordem como na maioria dos modelos que apresentam solução analítica. Considera-se reação homogênea (fase gasosa) e heterogênea catalítica e não catalítica nas fases emulsão e *freeboard*.

Ho *et al.* (1984) desenvolveram um modelo dinâmico para um reator de leito fluidizado onde consideram que o leito é formado por duas fases: fase emulsão e fase diluída. A fase diluída consiste de jatos próximo à grade distribuidora de ar e de bolhas.

Assumem que o fluxo de gás em excesso ao necessário para manter o leito nas condições de mínima fluidização, flui na forma de jatos e bolhas.

É considerado que o leito opera isotermicamente e que a porosidade da emulsão é a mesma que a porosidade nas condição de mínima fluidização. No trabalho de Ho *et al.* (1984), o coeficiente de transferência de massa entre o jato e a emulsão está relacionado com o coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a emulsão através de um fator multiplicativo, que pode receber valores de 10, 50 ou 90.

O sistema de equações gerado, que é função do tempo e da coordenada axial, é resolvido numericamente. O método utilizado transforma as equações diferenciais parciais em equações diferenciais ordinárias.

Tabela comparativa

Com o objetivo de confrontar os modelos apresentados na literatura de forma mais eficiente, foi construída uma tabela comparativa (tabela 2.1) onde é feito um levantamento das principais considerações dos modelos.

- - A - Divisão do leito
 - 1 - fase densa
 - 2 - fase densa + fase jato
 - 3 - fase densa + fase diluída (*freeboard*)
 - 4 - fase jato + fase densa, sendo a última composta de duas partes : a primeira, do início da grade distribuidora até o final da altura do jato, estagnada e; a segunda, acima da altura dos jatos, perfeitamente agitada
 - 5 - fase densa + fase jato, sendo a fase emulsão correspondente à altura dos jatos (zona *grid*) subdividida em três zonas : zona morta, zona quasi morta e zona de mistura intermitente
 - 6 - fase *grid* + fase de aumento do diâmetro das bolhas + fase de diâmetro estável das bolhas + *freeboard*
- - B - Número de fase na região densa
 - 1 - duas fases : bolha + emulsão
 - 2 - três fases : bolha + emulsão + nuvem
 - 3 - duas fases : bolha + emulsão, considerando o filme que as separa
 - 4 - quatro fases : bolha + *halo* + *upflow* + *dowflow*
- - C - Partículas associadas às bolhas
 - 1 - não há partículas de catalisador nas bolhas
 - 2 - há partículas de catalisador nas bolhas
- - D - Fluxo de gás na fase emulsão
 - 1 - não existe fluxo de gás na fase emulsão

- 2 - existe fluxo de gás na fase emulsão
- - E - Local de reação na fase densa
 - 1 - fase emulsão
 - 2 - fase emulsão + fase bolhas
 - 3 - fase emulsão + fase bolhas + fase nuvem
 - 4 - fase emulsão + fase nuvem
 - 5 - fase emulsão + filme que separa as fases bolha e emulsão
 - 6 - fase emulsão (reação heterogênea) + fase bolhas (reação homogênea)
 - 7 - fase bolha + *halo* + *upflow* + *dowflow*
- - F - Diâmetro das bolhas
 - 1 - constante e uniformemente distribuído
 - 2 - varia ao longo do reator
- - G - Transferência de massa na interface bolha-emulsão
 - 1 - através da área interfacial, representada pelo coeficiente de transferência de massa
 - 2 - difusão através do filme que separa as duas fases
 - 3 - transferência da bolha para nuvem através de difusão + fluxo da nuvem para emulsão através de difusão
 - 4 - troca de gás na interface ocorre em 3 estágios : da bolha para *halo*, do *halo* para *upflow* e daí para *dowflow*
- - H - Reação química nos jatos
 - 1 - existe
 - 2 - não existe
- - I - Balanço de energia
 - 1 - isotérmico
 - 2 - adiabático
 - 3 - troca calor entre as fases e com as vizinhanças
- - J - Observações
 - 1 - o grau de agitação varia com a altura do leito

- 2 - modelo dinâmico com solução numérica
- 3 - divide o leito em um número de estágios equivalentes em série, de altura igual ao diâmetro médio das bolhas

Além das considerações acima, todos modelos assumem fluxo de gás nas bolhas e jato do tipo *plug-flow*. São unânimes também no tratamento dado à transferência de massa entre o jato e a emulsão.

Tabela 2.1: Comparação entre os modelos de literatura apresentados na revisão bibliográfica

modelo	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Grace (1984)	1	1	2	1	2	1	1	-	1	-
van Deemter (1961)	1	1	1	1	1	1	1	-	1	-
Werther (1978)	1	3	1	1	5	1	2	-	1	-
Werther e Hegner (1980)	1	3	1	2	5	1	2	-	1	-
Kunni e Levenspiel (1969)	1	2	2	1	3	1	3	-	1	-
Behie e Kehoe (1973)	2	1	1	2	1	1	1	2	1	-
Grace e De Lasa (1978)	2	1	1	1	1	1	1	2	1	-
Grace e De Lasa (1978)	4	1	1	2	1	1	1	1	1	-
Errazu <i>et al.</i> (1979)	2	1	1	2	1	1	1	2	2	-
De Lasa e Grace (1979)	3	1	1	2	1	1	1	-	2	-
Floarea Straja (1989)	5	1	1	2	1	1	1	2	3	1
Mahmoud (1988)	1	2	1	2	4	1	3	-	1	3
Faltsi Vasalos (1991)	3	1	1	2	6	2	1	-	2	2
Gan-Tang Chen <i>et al.</i> (19)	6	4	2	2	7	2	4	1	2	-
Ho <i>et al.</i> (1984)	2	1	1	2	1	1	1	2	1	2

2.5 Conclusão

Primeiramente, os reatores de leito fluidizado eram modelados como um sistema constituído de duas fases distintas. De acordo com a teoria das duas fases, o fluxo de gás é dividido entre bolhas e emulsão. Assume-se que o fluxo de gás nas bolhas é do tipo *plug flow*, enquanto que os gases e sólidos na emulsão são perfeitamente misturados. Considera-se também que todo o gás em excesso necessário para manter o leito nas condições de mínima fluidização flui no leito na forma de bolhas.

Baseado na teoria das duas fases, vários modelos foram propostos (Davidson e Harrison (1963), May (1959), Van Deemter (1961), Orcutt *et al.* (1962), Partridge e Rowe (1966), Kato e Wen (1969), Werther (1978), Werther e Hegner (1981), Pereira *et al.* (1981), Grace (1984)) Em geral, os modelos diferem substancialmente, em relação à hipótese

sobre o comportamento de fluxo de gás na emulsão, ao grau de mistura do gás, e a forma como a transferência de gás na interface é considerada.

Uma nova contribuição foi dada por Behie e Kehoe (1973), que propuseram um modelo que distingue a região dos jatos, próxima à grade distribuidora de ar, do resto do reator. De acordo com este modelo, todo ar entra no reator sob a forma de jatos. Depois de uma certa altura, o jato é quebrado entre bolhas e emulsão, e o gás em excesso ao necessário para manter o leito nas condições de mínima fluidização atravessa o leito na forma de bolhas. Assume-se que os jatos são perfeitamente misturados na direção radial, com fluxo empistonado na direção axial. A emulsão na região dos jatos é considerada perfeitamente agitada, enquanto a região das bolhas é resolvida de acordo com a teoria das duas fases.

De Lasa e Grace (1979) propuseram um modelo que leva em consideração a região diluída acima do leito (*freeboard*). Assume-se fluxo empistonado para gás e sólido nesta região, enquanto a fase densa é tratada pelo modelo convencional das duas fases.

Geralmente, os modelos propostos usados para simular reatores de leito fluidizado apresentam solução analítica. Entretanto, quando este é o caso, muitas simplificações devem ser feitas a fim de tornar a solução do problema possível: as concentrações dos componentes na fase emulsão e as propriedades físicas do sistema são consideradas fixas ao longo do leito, assume-se também cinéticas de reação simplificadas.

Faltsi-Saravelou e Vasalos (1991), e Ho *et al.* (1984) simularam numericamente um reator de leito fluidizado. O primeiro considera os efeitos térmicos e utiliza cinéticas detalhadas de reação de combustão do coque, com a inclusão da oxidação homogênea do monóxido de carbono. Entretanto em seu modelo, não é feita a distinção entre a região dos jatos do resto de reator.

Ho *et al.* (1984) simularam um reator de leito fluidizado onde consideram a região dos jatos, entretanto assumem operação isotérmica. Considera-se também que, logo à entrada do reator, todo o gás em excesso ao necessário para manter o leito nas condições de mínima fluidização flui na forma de jatos. Esta última consideração não é compatível com observações experimentais. Além disso, correlaciona-se o coeficiente de transferência de massa entre o jato e a emulsão com o coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a emulsão através de um fator multiplicativo, que é um parâmetro sensível ao modelo, e que assume valores que podem variar de 10 até 90, podendo tornar o modelo impreciso.

No próximo capítulo, modelo de duas regiões e modelos que distinguem a região dos jatos serão utilizados para a simulação de regeneradores de leito fluidizado. Um novo modelo *grid* será proposto, levando em consideração observações experimentais relacionadas à hidrodinâmica do sistema.

Capítulo 3

Modelos de Regeneradores

3.1 Introdução

Ao longo dos anos, o grau de complexidade das propostas de modelos para reatores (regeneradores) de leito fluidizado foi aumentando, para melhor descrever os fenômenos observados. Trabalhos recentes distinguem no leito três regiões : região densa, região dos jatos e *freeboard*.

O regenerador de leito fluidizado da unidade de craqueamento catalítico, que está sendo simulado, está em série com um regenerador tipo *riser*. Na secção 3.2 é feita a descrição desta unidade de craqueamento.

O arraste de partículas no *riser* se dá pela diminuição da área da secção transversal do equipamento logo após a fase densa do regenerador, de maneira que a fase *freeboard* não será considerada.

O objetivo principal deste capítulo é a escolha do melhor modelo a ser usado na simulação de um regenerador de partículas de catalisador de leito fluidizado. A secção 3.3 vai estudar o efeito de se distinguir ou não a região próxima à grade distribuidora de ar na modelagem desse regenerador.

Na literatura, existe uma grande quantidade de trabalhos que modelam este tipo de reator levando em consideração somente a reação de oxidação do coque, onde é comum encontrar como resultado perfis axiais de concentração de oxigênio e coque. Outra consideração que muitas vezes ocorre, é a de assumir o leito isotérmico. Estas hipóteses não são certamente as mais adequadas, porém como o objetivo deste capítulo é somente o estudo e a escolha do melhor modelo a ser usado, estas simplificações serão inicialmente adotadas.

Na secção 3.3.1, será desenvolvido um modelo de duas regiões, que considera que todo leito catalítico seja composto por bolhas e emulsão gás-sólido. Um estudo dos modelos

convencionais da literatura para simular a região dos jatos será apresentado na secção 3.3.2.

Como consequência de problemas encontrados nos modelos *grids* usuais, serão sugeridas várias propostas para se representar o comportamento dos jatos (secção 3.3.3), finalizando com o desenvolvimento de um novo modelo *grid* que será utilizado na simulação do regenerador de leito fluidizado (secção 3.3.4).

Este novo modelo leva em conta observações experimentais como a existência da zona morta entre dois jatos adjacentes, ângulo de expansão dos jatos, o efeito da entrada de gás e sólidos no interior dos jatos e a coalescência entre dois jatos vizinhos.

Uma vez definido o modelo a ser utilizado na simulação, serão suprimidas as hipóteses simplificadoras. Nesta etapa inclui-se um balanço térmico, pois o sistema é, na verdade adiabático, e uma cinética mais rigorosa é utilizada. Este refinamento dado ao modelo será visto posteriormente, no capítulo quatro.

Na secção 3.4, será apresentado o método de solução dado ao sistema de equações integro-diferenciais gerado pela modelagem do regenerador. A análise dos resultados e as conclusões deste capítulo encontram-se nos itens 3.5 e 3.6 respectivamente.

3.2 Descrição do equipamento

No capítulo dois, descreve-se a unidade de craqueamento catalítico de uma forma genérica, destacando-se os vasos de reação, de separação e de regeneração. Na verdade, existem algumas diferenças no equipamento de uma refinaria para outra. Neste capítulo será dada mais atenção ao sistema de regeneração da unidade de craqueamento catalítico da Petrobrás, que é a parte do equipamento que se deseja simular.

Após as reações endotérmicas de craqueamento, o catalisador desativado flui para o *stripper*, e em seguida, entra no regenerador de leito fluidizado. Pelo fundo do vaso há uma injeção de ar de combustão, que promove a queima do coque e ao mesmo tempo, fluidiza o leito. O ar passa pela região dos jatos e pela fase densa, dividida em bolhas e emulsão.

O catalisador parcialmente regenerado e o ar, agora mais pobre em oxigênio, vão para o *riser*, onde adquirem maior velocidade devido à diminuição do diâmetro do equipamento. O *riser* de combustão, colocado acima do regenerador inferior, termina numa peça em forma de T, onde faz-se a separação entre as partículas de catalisador e os gases de queima. Após a regeneração, as partículas sólidas são transportadas novamente para o reator de craqueamento catalítico.

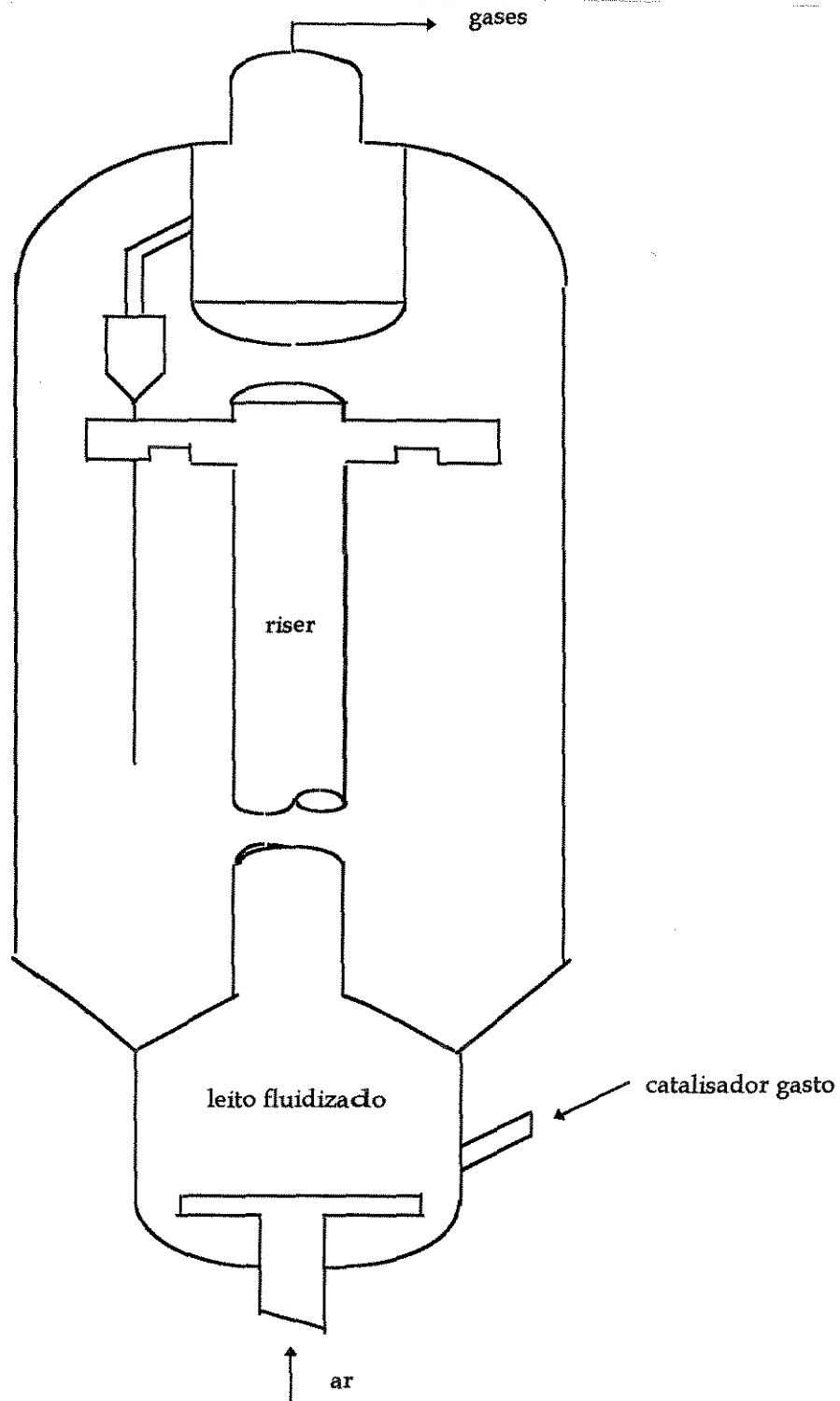


Figura 3.1: Esquema do sistema de regeneração

3.3 Modelo de Regeneradores: Estudo da região dos jatos

O objetivo principal desta etapa é a definição de um modelo a ser usado na simulação do regenerador de leito fluidizado. Com base na cinética simplificada apresentada no capítulo 2, a modelagem do regenerador será feita usando o modelo de duas fases e depois usando modelos que consideram a região dos jatos, finalizando com a apresentação de uma nova proposta para modelar a fase jato.

3.3.1 Modelo de duas regiões

O primeiro modelo apresentado considera a teoria das duas fases proposta por Davidson e Harrison (1963), supondo a não existência da região dos jatos próxima à grade distribuidora de ar.

As hipóteses básicas do modelo são:

- a) O leito do regenerador é constituído por uma região de fase densa, que é formada por duas fases: fase bolha e fase emulsão gás-sólido.
- b) O gás, excedente ao necessário para manter o leito de partículas em fluidização incipiente, ascende sob a forma de bolhas.
- c) Ambas as fases são perfeitamente misturadas na direção radial. Os efeitos de dispersão nas direções radial, axial e angular são desprezíveis.
- d) A quantidade de catalisador nas bolhas é desprezível, portanto não são consideradas reações químicas em seu interior. Assume-se também que não ocorram reações químicas na fase gasosa da emulsão.
- e) O fluxo de gás que passa através das bolhas é do tipo *plug-flow* e considera-se que a emulsão é perfeitamente agitada.
- f) A transferência de massa entre as fases ocorre através da área interfacial, sendo representada pelo coeficiente de transferência de massa dado por Kunni e Levenspiel (1968), que considera que esta transferência ocorra em duas etapas : das bolhas para as nuvens e daí para a emulsão.
- g) O modelo consiste de balanços de massa aplicados para o oxigênio, na fase bolha e na fase emulsão, e para o coque presente no catalisador, na fase emulsão.

Balanços de massa no leito catalíticoBalanco de oxigênio nas bolhas

$$\frac{dY_b}{dx} = \frac{-K_{be}}{U_b}(Y_b - Y_e) \quad (3.1)$$

onde:

Y_b = fração molar de oxigênio nas bolhas

Y_e = fração molar de oxigênio na emulsão

U_b = velocidade de ascensão das bolhas [m/s]

x = coordenada axial [m]

K_{be} = coeficiente de transferência de massa entre bolhas e emulsão [1/s].

Balanco de oxigênio na fase emulsão

$$K_l \times P \times Y_e \times C_c \times W = \frac{F_{AB} \times K_{be}}{U_b} \int_0^H (Y_b - Y_e) dx + F_{AE}(Y_0 - Y_e) \quad (3.2)$$

onde:

F_{AB} = fluxo molar de gás na fase bolhas [Kmol/s]

F_{AE} = fluxo molar de gás na fase emulsão [Kmol/s]

P = pressão do regenerador [atm]

Y_0 = fração molar de oxigênio na entrada do regenerador

C_c = teor de coque no catalisador da fase emulsão [Kgcoque/Kgcatalisador]

W = massa total de catalisador presente no regenerador [Kg]

K_l = constante da taxa da reação [atm⁻¹ s⁻¹]

H = altura do regenerador [m]

Balanco de coque no catalisador na fase emulsão

$$F_s(C_{c0} - C_c) = K_c \times P \times W \times Y_e \times C_c \quad (3.3)$$

onde :

F_s = vazão mássica do catalisador que chega e/ou sai do vaso do regenerador [Kg/s]

C_{c0} = concentração de coque no catalisador gasto [Kgcoque/Kgcatal]

K_c = constante cinética da reação de combustão do coque [1/atm × seg]

A troca global de gás entre bolha e fase densa é representado por :

$$K_{be} = \frac{1}{1/K_{ce} + 1/K_{bc}}$$

onde:

$$K_{bc} = 4.5 \frac{U_{mf}}{D_b} + 5.85 \frac{D_a^{0.5} g^{0.25}}{D_b^{1.25}}$$

$$K_{ce} = 6.78 \sqrt{\frac{E_{mf} \times U_b \times D_a}{D_b^3}}$$

sendo:

K_{ce} = coeficiente de transferência de massa entre a nuvem e a emulsão [1/s]

K_{bc} = coeficiente de transferência de massa entre as bolhas e a nuvem que as circunda [1/s]

U_{mf} = velocidade do gás para manter o leito nas condições de mínima fluidização [m/s]

g = aceleração da gravidade [m/s²]

D_b = diâmetro da bolha gasosa [m]

D_a = coeficiente de difusividade do oxigênio [m²/s]

E_{mf} = porosidade de mínima fluidização

U_b = velocidade de ascensão das bolhas [m/s]

Para a velocidade das bolhas foi utilizada a expressão usada por Orcutt (1962) que considera a velocidade absoluta de ascensão das bolhas como sendo a soma da velocidade natural de ascensão de uma única bolha com a velocidade ascendente da fase particulada que fica entre as bolhas, ou seja :

$$U_b = U_s - U_{mf} + 0.711 \sqrt{g D_b}$$

onde :

U_s = velocidade superficial do gás [m/s]

Para o cálculo de porosidade de mínima fluidização utilizou-se equação apresentada em Peres (1989).

$$E_{mf} = 1.467 + 0.0148\beta_I - 0.2686 \ln(\alpha_I) + 0.186 \ln(\beta_I) + 0.00814(\ln(\beta_I))^2 \quad (3.4)$$

onde:

$$\alpha_I = \frac{D_{pI}}{\left(\frac{3\mu_I^2}{4\rho_{gI}(\rho_{sI} - \rho_{gI})g_I} \right)^{\frac{1}{3}}}$$

$$\beta_I = \frac{V_{mf}}{\left(\frac{4\mu_I(\rho_{sI} - \rho_{gI})g_I}{3\rho_{gI}^2}\right)^{\frac{1}{3}}}$$

sendo que:

V_{mf} = velocidade do gás para manter o leito nas condições de mínima fluidização [ft/s]

D_{pI} = diâmetro médio das partículas [ft]

ρ_{sI} = massa específica das partículas de catalisador [$\frac{lb}{ft^3}$]

ρ_{gI} = massa específica do gás [$\frac{lb}{ft^3}$]

μ_I = viscosidade do gás [$\frac{lb}{ft \times s}$]

g_I = aceleração da gravidade [$\frac{ft}{s^2}$]

A velocidade de mínima fluidização pode ser obtida através da correlação de Leva (1960):

$$U_{mf} = 1.11810^{-13} \frac{Dp^{1.82}(\rho_s - \rho)^{0.94}}{\rho^{0.06}\mu^{0.88}}$$

onde:

U_{mf} = velocidade de mínima fluidização [m/s]

Dp = diâmetro da partícula [μm]

ρ = massa específica do gás [Kg/m^3]

ρ_s = massa específica do sólido [Kg/m^3]

μ = viscosidade do gás [$N \times s / m^2$]

Devido à pressão de operação do regenerador ser relativamente baixa, e a temperatura ser bastante elevada, assume-se que o ar de combustão se comporta como gás ideal. Desta forma, sua massa específica é facilmente determinada pela lei dos gases ideais.

O diâmetro das bolhas de gás foi calculado através da expressão apresentada por Errazu *et al.* (1979):

$$Db = 0.667 \times Q_o^{0.375}$$

onde:

Q_o = vazão volumétrica de ar ou agente fluidizante em cada orifício do distribuidor (m^3/s)

O coeficiente de difusividade do oxigênio pode ser obtido através da expressão apresentada por Peres (1989):

$$Da = \frac{0.06769125 \times T \times \mu}{P}$$

onde:

T = temperatura do gás [K]

μ = viscosidade do gás [$Kg/m \times s$]
 P = pressão do gás [atm].

A viscosidade do gás é função da temperatura, e pode ser expressa por:

$$\mu = (4.509668 \times 10^{-12}T + 4.41 \times 10^{-8})T + 5.181 \times 10^{-6}$$

A massa de partículas de catalisador no leito é expressa como:

$$W = \rho_s(1 - Emf)Ve$$

onde :

Ve = volume ocupado pela emulsão [m^3]

$$Ve = V(1 - Eb)$$

e

V = volume total do leito [m^3]

Eb = porosidade do leito em função das bolhas

$$Eb = \frac{Us - Umf}{Ub}$$

O fluxo molar de gás nas regiões bolha e emulsão é respectivamente:

$$FAB = FAT \times Eb$$

$$FAE = FAT - FAB$$

onde:

FAT = fluxo molar de gás total [$Kmol/s$]

O modelo de duas regiões é uma forma simplificada de se simular o reator de leito fluidizado. Sabe-se que o comportamento hidrodinâmico dos gases e partículas não é o mesmo ao longo de todo o reator. Em muitos trabalhos de literatura, distingue-se a região próxima à grade distribuidora de ar. O efeito de se considerar a zona *grid* na modelagem do reator é assunto para a próxima secção.

3.3.2 Modelo *grid* Convencional

Geralmente, o gás é introduzido dentro do leito fluidizado através de grades perfuradas ou bicos injetores. Em ambos os casos há a formação de jato acima dos orifícios. A interação entre estes jatos e o leito fluidizado é crucial para a performance do reator, especialmente em casos de reações químicas rápidas (Behie e Kehoe, 1973).

O entendimento do fenômeno do jato é portanto essencial para o *design* dos leitos fluidizados (Freychet *et al.*, 1989). Segundo Freychet *et al.* (1989), existem quatro propostas para a análise de jatos em leito fluidizado.

A primeira proposta, sugerida por Baerns e Fetting (1964) e desenvolvida por Behie (1972), considera uma interface entre o jato e a fase *grid* do leito fluidizado, através da qual há troca de gás. Este modelo negligencia o efeito da entrada de gás dentro do jato. Ele assume que o gás introduzido no leito fluidizado se comporta como um gás injetado num líquido.

A segunda proposta assume que a teoria do jato turbulento (Abramovich, 1963) aplica-se a sistemas heterogêneos, porque perfis radiais das propriedades dos jatos (p.e. velocidades, concentração, temperaturas) são similares àqueles dos jatos submersos (De Michele *et al.* (1976), Donadono *et al.* (1980)). Usando a teoria do jato turbulento e um sistema de equações expressando conservação de massa e momento para gás e sólido, Donadono *et al.* (1980) pode prever a taxa de partículas entrando nos jatos.

O terceiro procedimento, o qual foi usado por Yang *et al.* (1984), é o desenvolvimento de um modelo hidrodinâmico bidimensional de fluidização baseado na conservação de massa, momento e energia. O modelo de Yang *et al.* (1984) assume que a mistura do gás é feita por convecção.

A quarta proposta, sugerida por Freychet (1989), considera a flutuação do jato. O modelo separa o leito em duas zonas: uma zona na qual o jato flutua (isto é, num ponto deste leito tem-se alternadamente jato e *grid*), e uma zona na qual o jato nunca aparece. Os perfis de concentração obtidos são curvas de probabilidade onde o ponto de máximo está no centro do jato (orifício).

Apesar das várias propostas apresentadas para descrever a fase jato, na modelagem de reatores de leito fluidizado, utiliza-se com frequência a primeira proposta de Baerns e Fetting (1964) (como no modelo de Behie e Kehoe (1973), Grace e Lasa (1978), e Errazu *et al.* (1979)).

O modelo de Baerns e Fetting (1964) assume que o jato mantém sua forma cilíndrica, com diâmetro igual ao do orifício da grade distribuidora de ar. Não considera a entrada de partículas sólidas e de gás nos jatos. Esta abordagem é claramente uma simplificação que pode levar a predições falhas.

Sabe-se no entanto que os jatos não mantêm sua forma cilíndrica, existe um ângulo de expansão (θ) que torna sua geometria cônica, como pode ser observado em Massimilla (1985).

Sabe-se ainda que existe a entrada de partículas sólidas e de gás dentro do jato. Donadono *et al.* (1980) e Donsi *et al.* (1980) avaliaram a fração volumétrica de sólidos dentro dos jatos pela determinação da velocidade das partículas e frequência de colisão obtidas

através da imersão de uma sonda de impacto dentro do jato. A taxa de gás que entra nos jatos também foi comprovada experimentalmente (Massimilla, 1985).

O modelo de Behie (1972) considera ainda que a transferência de massa entre o jato e *grid*, que se dá através da área interfacial do cilindro que separa as duas fases, não altera substancialmente a vazão molar nos jatos. Esta vazão permanece constante até o final da altura do jato, quando parte do gás é transferida para a emulsão e parte para a fase bolha. Esta consideração simplifica a solução analítica da equação diferencial da variação da concentração do jato com a altura. No entanto, esta hipótese pode ser melhorada, se for considerado que a vazão molar do gás no jato varia com a altura, uma vez que o sistema de equações diferenciais pode ser resolvido numericamente.

Behie (1972) considera também que as fases emulsão e *grid* são perfeitamente agitadas e que o grau de agitação das partículas é o mesmo em toda altura do regenerador. Entretanto, sabe-se que o grau de agitação da zona *grid* é diferente do da zona emulsão.

Jin Yong *et al.* (1982) apresentam um procedimento experimental onde conseguem observar que o tipo de movimentação das partículas varia com a altura dentro da zona *grid*. Masayuki Horio *et al.* (1982) apresentam uma descrição do comportamento das partículas na zona *grid* e observam que existe uma região entre dois jatos adjacentes, próximo à grade distribuidora, onde as partículas ficam estagnadas. A esta região denominam zona morta.

Recentemente, na tentativa de melhorar a modelagem dos regeneradores, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos onde os autores tentam relaxar as hipóteses apresentadas em modelos já existentes.

No trabalho de Peres (1989) existe a tentativa de melhorar as considerações feitas sobre a fase diluída. A fase *freeboard* é dividida em duas regiões: região de dissipação da velocidade dos gases e região onde os gases apresentam velocidade uniforme, sendo a primeira, subdividida em duas zonas: zona calma e zona de dissipação.

No modelo de Gan-Tang-Chen *et al.* (1982), mencionado no capítulo dois, existe a tentativa de melhorar as hipóteses feitas sobre a fase densa, subdividindo-a em duas regiões de acordo com o diâmetro das bolhas.

No entanto, para a região dos jatos, responsável pela maior parte da conversão dos reagentes (Florea e Straja, 1989) e onde as taxas da reação são máximas devido à alta concentração dos reagentes nas fases gás e sólida, pouca coisa vem sendo acrescentado desde 1972.

De maneira geral, as equações de balanço de massa para um modelo *grid* convencional são definidas como segue:

- Fase jato ($0 \leq x \leq h_j$)

$$Q \frac{dC_j}{dx} + k_j a_j (C_j - C_d) = 0 \quad (3.5)$$

- Fase bolha ($h_j < x \leq H$)

$$\beta Q \frac{dC_b}{dx} + k_b a_b (C_b - C_d) = 0 \quad (3.6)$$

- Fase emulsão ($0 \leq x \leq H$)

$$Q(1 - \beta)(C_d - C_{jh}) + \int_0^{h_j} k_j a_j (C_d - C_j) dx + \int_{h_j}^H k_b a_b (C_d - C_b) dx + k_r C_d H_{mf} = 0 \quad (3.7)$$

onde:

a_j, a_b = área específica dos jatos e das bolhas respectivamente [$1/m$]

C_b, C_d, C_j, C_{jh} = concentrações de reagentes nas fases bolha, emulsão, jato e no final da altura de penetração dos jatos respectivamente [$Kmol/m^3$]

H = altura do leito [m]

h_j = altura do jato [m]

H_{mf} = altura de mínima fluidização [m]

k_j, k_b = coeficiente de transferência de massa entre a fase emulsão e as fases jato e bolha respectivamente [$Kg/m^2 \times s$]

k_r = constante cinética da taxa de primeira ordem [$Kg m^{-3} s^{-1}$]

Q = fluxo mássico através do reator [$Kg m^{-2} s^{-1}$]

β = fração de gás que foi na fase bolha

As hipóteses básicas deste modelo são:

- Para a região densa adota-se a teoria das 2 fases visto na primeira modelagem
- Os jatos são perfeitamente agitados radialmente, isotérmicos e com *plug flow* na direção axial
- Não é considerada reação química no interior dos jatos
- A transferência de massa entre o jato e a emulsão ocorre através da área interfacial entre as duas fases sendo representado por um coeficiente de transferência de massa, k_j , apresentado por Behie e Kehoe (1973) e Errazu *et al.* (1979).
- Os jatos mantém sua forma cilíndrica com diâmetro igual ao diâmetro do orifício da grade distribuidora

f) Vazão molar do gás nos jatos permanece constante e não existe fluxo ascendente de gás na zona *grid* até o final da altura dos jatos. Quando se atinge a altura de penetração dos jatos a vazão de ar se divide entre as fases bolha e emulsão.

g) A zona *grid* é perfeitamente agitada e seu grau de agitação não varia ao longo da coordenada axial.

Na literatura, pode ser observado que alguns trabalhos expressam o fluxo mássico através do reator (Q) como a razão entre o fluxo de gás alimentado em cada orifício e a área de secção transversal do jato (Peres, 1989; Errazu *et al.*, 1979), enquanto outros definem Q como a razão entre o fluxo de gás alimentado e a área do reator (Behie e Kehoe, 1973; Grace e de Lasa, 1978).

Em muitos trabalhos as equações de balanço não são resolvidas numericamente, sendo que a integração de (3.5) e (3.6) é feita de forma analítica, para expressar C_j e C_b explicitamente em termos de C_d , que é encontrado a partir da equação (3.7). Desta forma, obtém-se uma expressão para o perfil de concentração em função do comprimento do reator, que é expressa por:

$$\frac{C_{Ae}}{C_{Ao}} = \frac{1 + \beta(K - 1)e^{-(m_j + m_b)}}{1 + K - \beta e^{-(m_j + m_b)}} \quad (3.8)$$

onde:

$$K = \frac{k_r H_{mf}}{Q}$$

$$m_j = \frac{k_j a_j h_j}{Q}$$

$$m_b = \frac{k_b a_b (H - h_j)}{\beta Q}$$

sendo:

K = constante da taxa adimensional

m_j e m_b = parâmetros de transferência de massa para as regiões jato e bolha respectivamente

O perfil de concentração pode ser obtido pela substituição de vários valores de altura de regenerador (H) na expressão de m_b . No entanto, nota-se que o primeiro valor de concentração que se pode obter através desta equação, corresponde à coordenada axial $x = h_j$ (altura de penetração dos jatos).

A fim de se obter um perfil de concentração na região dos jatos, a equação (3.5) e a equação (3.7) (omitindo o primeiro e terceiro termos e substituindo H_{mf} por h_j) devem ser

resolvidas simultaneamente. Quando a solução analítica é usada, obtem-se uma expressão para C_j em função de x da forma:

$$\frac{C_{Ae}}{C_{Ao}} = \frac{1 + e^{-m_j}(\beta K - 1)}{1 + K - e^{-m_j}} \quad (3.9)$$

onde:

$$K = \frac{k_r h_j}{Q}$$

C_{Ae} e C_{Ao} = concentração do reagente na saída e na entrada do reator, respectivamente.

Para simular o leito denso do regenerador ($x \geq h_j$), utiliza-se a equação (3.6) e a (3.7) com a omissão do segundo termo. Esta maneira de resolver as equações de balanço de massa, dividindo-as em dois grupos dependendo da região do regenerador, simula o procedimento utilizado na resolução numérica, que resolve o sistema de equações a cada incremento do reator.

Os parâmetros usados na equação (3.9) são mostrados na tabela 3.1. Os valores dos parâmetros $k_j a_j$, h_j e β são retirados diretamente do trabalho de Behie e Kehoe (1973). A constante cinética tem a mesma ordem de grandeza da constante cinética para reação rápida utilizada neste mesmo artigo. O fluxo mássico de gás através do jato (Q) é obtido através da velocidade do jato apresentada também por Behie e Kehoe (1973).

Tabela 3.1: Parâmetros usados na equação (3.9)

parâmetro	valor	unidade
$k_j a_j$	7.05	$\text{Kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
h_j	0.305	m
β	0.25	-
k_r	9.0	$\text{Kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$
Q	45.0	$\text{Kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
C_{Ao}	0.01	Kg m^{-3}

Notou-se que o perfil de concentração na fase *grid* é incoerente quando o fluxo de gás é baseado na área do jato, sendo insensível às variações da altura do leito, como pode ser visto na tabela 3.2.

A solução numérica também mostrou-se incoerente. Entretanto, são numerosos os trabalhos em literatura que apresentam perfis de concentração, independente da forma como se expressa o fluxo mássico "Q". Nestes trabalhos, o valor da concentração de alimentação é unido ao valor da concentração em $x = h_j$, para a obtenção dos perfis. Desta forma, não é possível sentir, de forma isolada, o efeito que o modelo adotado para representar a fase jato tem nos perfis de concentração. Ele só afetará a região densa, que é representada por

Tabela 3.2: Concentração na fase *grid* obtida através da equação (3.9)

x (m)	C_g (Kg m ⁻³)
0.305	0.004335
0.2	0.004355
0.1	0.004374
0.01	0.004391
0.001	0.004393

uma equação que leva em consideração ao mesmo tempo as hipóteses feitas nos modelos de duas regiões e *grid*.

Muitos trabalhos (Behie e Kehoe (1973), Errazu *et al.* (1979)) provaram que em caso de reações rápidas, existe uma importante diferença entre o modelo de duas regiões e o modelo *grid*. As taxas de reação são mais rápidas no modelo *grid* do que no modelo de bolhas porque a eficiência de contato na região *grid* é maior que no resto do reator.

Errazu *et al.* (1979) demonstraram que um simples modelo CSTR sem *bypass* do gás de alimentação e um modelo *grid* convencional geram resultados semelhantes ao longo do reator. No entanto, a eficiência de contato num reator CSTR sem *bypass* deveria ser maior que a de um leito com fases diluída (jatos + bolhas), pois no segundo caso existe a limitação do fluxo de oxigênio da fase diluída para a fase densa, ao passo que em um CSTR, todo ar que entra no reator está em contato com o catalisador. Além disso, o volume de emulsão num reator de leito fluidizado, onde ocorre a reação, é menor devido ao volume ocupado pelos jatos e bolhas. Isto sugere que o modelo *grid* convencional superestima a eficiência de contato.

Quando se adota solução analítica, muitas simplificações são usadas a fim de tornar a solução do problema possível:

- Assume-se que as concentrações dos componentes na fase emulsão e as propriedades físicas do sistema não variem ao longo do comprimento do regenerador.
- Adota-se cinéticas de reação simplificadas (geralmente de primeira ordem). Assume-se que somente uma reação química se dá no regenerador.
- Geralmente os efeitos térmicos não são levados em consideração. Quando o balanço de energia é adicionado, lança-se mão de algoritmos numéricos para auxiliar a solução das equações.

Em vista das simplificações impostas na resolução analítica das equações de balanço, a solução numérica torna-se mais adequada. Além disso, os problemas de incoerências nos resultados, mostrados anteriormente na tabela 3.2, seriam facilmente detectados se a solução numérica fosse adotada.

Faltsi- Saravelou e Vasalos (1991), e Ho *et al.* (1984) simularam numericamente um reator de leito fluidizado. O primeiro propôs um modelo que leva em consideração a hidrodinâmica de fluidização, cinética detalhada e balanço térmico, mas não distingue a região dos jatos do resto do reator.

Ho *et al.* (1984) simularam um combustor de carvão considerando a região *grid*, mas assumiram que o reator opera isotermicamente. Neste modelo, altera-se algumas hipóteses do modelo *grid* convencional, e a solução numérica é possível.

O coeficiente de transferência de massa entre o jato e a emulsão está relacionado com o coeficiente médio de transferência de massa entre a bolha e a emulsão através de um fator multiplicativo. Este fator é um parâmetro sensível do modelo, mas assume valores variando de 10 até 90, podendo tornar o modelo impreciso.

Além disso, altera-se a hipótese de que todo ar entre no leito sob a forma de jatos e supõem-se que todo ar em excesso ao requerido para manter o leito nas condições de mínima fluidização passam através do leito sob a forma de jatos, analogamente ao que acontece na região densa. Esta consideração parece não ser ideal pela própria observação do comportamento hidrodinâmico dos jatos encontrada em literatura. A consideração do modelo *grid* convencional, de que o gás que flui nos jatos só vá se dividir entre as fases emulsão e diluída no final da altura de penetração dos jatos, parece substimar o fluxo de ar na fase *grid*. Entretanto, a hipótese de que logo à entrada do reator todo o gás se divida entre as fases parece superestimá-lo. Uma situação intermediária parece ser ideal.

Como a proposta sugerida por Baerns e Fetting (1964) e desenvolvida por Behie (1972) para descrever a zona dos jatos é largamente utilizada, mas apresenta várias hipóteses que não condizem com a realidade, e também devido às incoerências e aos problemas encontrados na resolução do modelo *grid*, tentou-se melhorar a modelagem desta região.

Para tanto, partindo-se do modelo de Liang-Sun-Lee (1989), que se baseia no princípio de Baerns e Fetting (1964), foram sugeridas quatro propostas diferentes que alteram algumas das suposições do modelo, tentando torná-lo mais próximo do comportamento real observado experimentalmente.

3.3.3 Alterações no modelo *grid*

Nesta secção serão apresentadas quatro propostas de alteração do modelo *grid* convencional, a fim de torná-lo mais compatível com as observações experimentais.

Proposta 1

As hipóteses concordam com as do modelo *grid* convencional exceto nos itens "f" e "g".

A suposição, feita para viabilizar a solução analítica, de que a transferência de massa entre as fases jato e *grid* não altera a vazão molar de ar nos jatos será retirada, uma vez que as equações de balanço de massa serão resolvidas numericamente.

Todo gás que entra na forma de jatos é responsável pela formação de bolhas e pelo fluxo de gás através da emulsão. Assume-se que a quantidade de gás presente nos jatos vai sendo transferido para a fase *grid* a medida que se avança na altura do regenerador. No final da altura de penetração dos jatos (h_j), a quantidade de gás que ainda está presente na fase jato é transferida para a fase bolha e, a quantidade de gás presente na fase *grid* é transferida para a fase emulsão.

Fazendo esta consideração tem-se que a vazão de ar nos jatos diminui com a coordenada axial, e não existe mais a quebra do fluxo do gás no final da altura de penetração dos jatos entre bolhas e emulsão.

Não parece ser exagero considerar toda essa transferência de massa entre as fases em $x \leq h_j$, devido ao próprio valor de k_j . A tabela abaixo mostra, a partir de dados de No, k_j , a_j , A_j e h_j obtidos de Peres (1989) e de Errazu *et al.* (1979), valores do fluxo mássico de ar entre o jato e *grid*. Nota-se que o fluxo de gás entre as fases tem a mesma ordem de grandeza do fluxo gasoso alimentado no reator.

Tabela 3.3: Comparação do fluxo mássico entre as fases e fluxo de gás alimentado

parâmetro	valor	unidade
No	1449	-
k_j	1.25	$\text{Kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
a_j	209.9	m^{-1}
A_j	0.0002848	m^2
h_j	0.6453	m
$Nok_j a_j A_j h_j$	69.87	Kg s^{-1}
Fg	69.97	Kg s^{-1}

onde:

Fg = fluxo mássico gasoso alimentado no reator

No = Número de orifícios no distribuidor de ar (ou agente fluidizante)

$Nok_j a_j A_j h_j$ = fluxo de gás entre as fases na região dos jatos

A_j = área de secção transversal do jato

Supõe-se ainda nesta primeira proposta, que o valor inicial de vazão de ar nos jatos corresponda à vazão de alimentação nos jatos, chegando até a vazão de ar que flui na fase bolhas em $x = h_j$.

Da mesma forma, a vazão de gás na zona *grid* aumenta com a altura. Supõe-se vazão nula em $x = 0$, chegando até à vazão necessária para manter o leito nas condições de mínima fluidização em $x = h_j$.

Em toda a extensão da região dos jatos, tem-se que a soma da vazão de gás na fase *grid* e na fase jato é igual a vazão de gás na alimentação, ou seja, o balanço de massa global é satisfeito.

Os dados de vazão de ar nas fases *grid* e jato nas posições $x = 0$ e $x = h_j$ são valores coerentes com as hipóteses do modelo. No entanto, é necessário definir ainda, como esta vazão de ar varia ao longo de toda extensão da altura dos jatos. Devido a insuficiência de dados, supõe-se variação linear, embora outras funções possam ser facilmente utilizadas. Desta forma, as expressões que regem variações da vazão de ar nas fases *grid* e jato respectivamente ao longo da altura dos jatos podem ser representadas por:

$$FAG = FAE \times \frac{x}{h_j}$$

$$FAJ = FAT - FAG$$

onde:

FAG = vazão molar na fase *grid* [Kmol/s]

FAE = vazão molar na fase emulsão [Kmol/s]

FAJ = vazão molar nos jatos [Kmol/s]

FAT = vazão molar de ar total [Kmol/s]

Esta proposta assume também que o grau de agitação na zona *grid* aumenta com o comprimento do leito. Jin Yong *et al.* (1982) e Masayuki *et al.* (1982) observaram experimentalmente que o grau de agitação das partículas na zona *grid* varia com a altura, notando a existência de uma região de estagnação (zona morta) no início do regenerador.

Neste modelo (analogamente ao procedimento de Floarea Straja (1989)), multiplica-se a taxa da reação por um fator de ajuste μ , que varia ao longo do comprimento do *grid* e que expressa o grau de agitação das partículas.

Também aqui, assumiu-se variação linear no grau de agitação. Considera-se que as partículas da fase *grid* estão estagnadas à entrada do reator ($\mu = 0$), adquirindo cada vez mais movimento até atingir um estado de mistura perfeita no final da altura de penetração dos jatos ($\mu = 1$). Desta forma, a expressão que rege a variação do grau de agitação do leito é:

$$\mu = \frac{x}{h_j}$$

Balanço no leito catalítico:

Balanço de oxigênio nos jatos

$$\frac{dY_j}{dx} = - \frac{k_j \times a_j \times A_j \times N_o}{Ma \times FAJ} \times (Y_j - Y_g) \quad (3.10)$$

onde :

Y_j = fração molar de oxigênio nos jatos

k_j = coeficiente de transferência de massa entre o jato e a emulsão [$Kg/m^2 \times s$]

a_j = área específica do jato (área de transferência de massa/ volume do jato [$1/m$])

N_o = número de orifícios da grade distribuidora de ar

Ma = peso molecular do ar (ou agente fluidizante) [$Kg/Kmol$]

FAJ = vazão molar de ar nos jatos em função da altura [$Kmol/s$]

A_j = área da secção transversal de cada orifício da grade distribuidora de ar [m^2]

A equação (3.10) é válida para o intervalo $0 \leq x \leq h_j$ e está sujeita à condição inicial $Y_j = Y_0$ em $x = 0$.

Para este modelo foi usada a correlação desenvolvida por Basov (1969) para se calcular a altura de penetração dos jatos.

$$h_j = \frac{D_{pm} \times 10^{-3.9} \times Q_o^{0.35}}{0.0007 + 0.566 \times 10^{-4} \times D_{pm}}$$

onde:

Q_o = vazão volumétrica de gás em cada orifício da grade distribuidora de ar [m^3/s]

D_{pm} = diâmetro médio das partículas [microns]

Balanco de oxigênio nas bolhas

O balanço de oxigênio na região das bolhas é representado pela equação do modelo anterior, válido para o intervalo $h_j \leq x \leq H$, sendo expresso por:

$$\frac{dY_b}{dx} = \frac{-K_{be}}{U_b} (Y_b - Y_e) \quad (3.11)$$

A expressão que representa o comportamento da fase emulsão gás-sólido ao longo de todo regenerador é determinada por:

$$Kl \times P \times Y_e \times W_e \times C_c \times \mu = \frac{N_o \times k_j \times a_j \times A_j}{Ma} \int_0^{h_j} (Y_j - Y_g) dx + \frac{FAB \times K_{be}}{U_b} \int_{h_j}^H (Y_b - Y_e) dx + FAE(Y'_0 - Y_e) \quad (3.12)$$

onde:

$Y'0 =$ fração molar de O_2 na fase *grid* no final da altura de penetração dos jatos

O primeiro termo à direita representa a transferência de massa entre a fase jato e *grid*, e o segundo, a transferência entre as fases bolha e emulsão. Como a solução numérica é adotada e o balanço de massa é feito a cada incremento do reator, esta equação deve ser substituída por duas novas equações que representem o balanço de massa na região dos jatos e na região da fase densa.

Balanço de oxigênio na fase *grid*

O termo de troca entre as bolhas e a emulsão deve ser retirado e o fluxo molar de oxigênio da zona emulsão é substituído pelo fluxo da zona *grid*.

$$Kl \cdot P \cdot Yg \cdot Wg \cdot Cc \cdot \mu = \frac{Nok_j a_j A_j}{Ma} \int_0^{h_j} (Yj - Yg) dx + FAG(Y0 - Yg) \quad (3.13)$$

Esta equação é válida para o intervalo $0 \leq x \leq h_j$, onde:

$Yg =$ fração molar de oxigênio na fase *grid*

$FAG =$ vazão molar de oxigênio que flui na zona *grid* função do comprimento [$Kmol/s$]

$Y0 =$ fração molar de oxigênio na fase *grid* em $x = 0$

$Wg =$ massa de catalisador presente na região dos jatos [Kg catalisador] representada por :

$$Wg = \rho_s \cdot (1 - Eg) \cdot Vg$$

sendo:

$Eg =$ porosidade da zona *grid* e que, neste modelo, é assumido como sendo constante e igual à porosidade de mínima fluidização

$Vg =$ volume da zona *grid* [m^3]

$$Vg = (1 - Ej) \cdot Areg \cdot h_j$$

onde :

$Areg =$ área da secção transversal do regenerador [m^2]

$Ej =$ fração volumétrica do leito ocupada pelos jatos

$$Ej = \frac{Aj \cdot No}{Areg}$$

Balanco de oxigênio na fase emulsão

Nesta região, o termo de troca entre as fases jato e *grid* desaparece, e a fração molar de oxigênio à entrada da zona emulsão (Y_{e0}) corresponde à concentração de saída da zona *grid*:

$$Kl \times P \times Y_e \times W_e \times C_c = \frac{FAB \times K_{be}}{U_b} \int_{h_j}^H (Y_b - Y_e) dx + FAE(Y_{e0} - Y_e) \quad (3.14)$$

Esta equação é válida para o intervalo $h_j \leq x \leq H$ sujeita às condições iniciais :

Em $x = h_j$ tem-se : $FAG = FAE$, $FAJ = FAB$, $Y_g = Y_e$, $Y_j = Y_b$

sendo:

W_e = massa de catalisador presente na fase emulsão [Kg]

$W_e = \rho_s \times (1 - Emf) \times V_e$

V_e = volume ocupado pela emulsão [m^3]

$V_e = (1 - Eb) \times A_{reg} \times (H - h_j)$

Balanco de coque

As equações de balanço de massa para as duas regiões do reator são praticamente iguais. A concentração de coque inicial (C_{c0}) para a região dos jatos corresponde à concentração de alimentação do regenerador, e a concentração inicial para a fase densa corresponde à concentração de saída do *grid*.

$$Fs(C_{c0} - C_c) = K_c \times P \times Y_g \times C_c \times W_g \times \mu \quad 0 \leq x \leq h_j \quad (3.15)$$

$$Fs(C_{c0} - C_c) = K_c \times P \times Y_e \times C_c \times W_e \quad h_j < x \leq H \quad (3.16)$$

Proposta 2

Além das considerações feitas na proposta 1, acrescenta-se aqui uma nova hipótese. A porosidade da fase emulsão não é a mesma ao longo do reator. Assume-se que o leito seja mais compacto próximo à grade distribuidora de ar.

Desta forma, supõe-se que a porosidade na zona *grid* (E_g) aumente com x partindo, por exemplo, do valor da porosidade do leito fixo em $x = 0$ e chegando até porosidade de mínima fluidização em $x = h_j$.

Considerando-se variação linear de E_g tem-se que :

$$E_g = E_{lf} + \frac{x}{h_j}(E_{mf} - E_{lf})$$

onde:

E_{lf} = porosidade de leito fixo

O efeito direto desta proposta será no termo de reação química, pois a porosidade, e consequentemente a massa de catalisador presente no volume reacional, é alterada. As equações de balanço de massa utilizadas são as mostradas anteriormente.

Proposta 3

A quantidade de massa da catalisador presente na zona *grid* é também função do volume ocupado pelos jatos.

Em Kececioğlu e Keairns (1989) pode ser observado que a forma do jato não é cilíndrica e sim cônica, representando um aumento da fração volumétrica ocupada pelos jatos ao longo do comprimento.

Nos modelos anteriores, assumiu-se que os jatos tinham forma cilíndrica e constante, subestimando o volume ocupado pelos jatos e portanto superestimando o volume ocupado pela zona *grid* e consequentemente a massa de catalisador e taxa de reação nesta região.

A proposta 3 considera as mesmas hipóteses da proposta 2, porém assume a variação de E_j (fração volumétrica ocupada pelos jatos) ao longo da coordenada axial. E_j pode ser calculado como nos modelos anteriores em $x = 0$ e pode ter valor de E_b (fração do leito ocupada pelas bolhas) em $x = h_j$.

Assumindo variação linear de E_j com x tem-se que :

$$E_j = E_{j0} + \frac{x}{h_j}(E_b - E_{j0})$$

onde:

E_{j0} = fração volumétrica ocupada pelos jatos no início do leito

$$E_{j0} = N_o \times \frac{A_j}{A_{reg}}$$

Proposta 4

Na proposta 3, quando se assumiu o ângulo de expansão do jato, considerou-se apenas o efeito da variação da massa de catalisador no leito. No entanto, quando se assume geometria cônica para os jatos, tem-se que a área interfacial de transferência de massa varia ao longo do comprimento do reator.

Assumindo que na base do cone tenha-se diâmetro igual ao diâmetro do orifício da placa distribuidora de ar e, no topo se tenha diâmetro igual ao diâmetro da bolha de gás; então a equação que rege a variação de diâmetro do cone ao longo de x é :

$$D = 2 \times \left(\frac{D0}{2} + \frac{x}{XM} \right)$$

onde:

$$XM = \tan \alpha = \frac{2 \times h_j}{DB - D0}$$

$D0$ = diâmetro do orifício da grade distribuidora de gás[m]

DB = diâmetro da bolha de gás [m]

Essa equação é obtida pelo uso da definição da tangente do ângulo formado entre o jato e a base do leito (α). Como na resolução das equações diferenciais por método numérico utiliza-se passo de integração muito pequeno, a área específica dos jatos (a_j) neste caso é calculada como:

$$a_j = \frac{\pi \times D \times x}{\frac{\pi \times D^2 \times x}{4}} = \frac{4}{D}$$

que corresponde à razão entre a área e o volume de um cilindro que varia seu diâmetro a cada incremento da altura dos jatos.

Apesar das quatro propostas apresentarem hipóteses coerentes com as observações experimentais; não existe, por enquanto, trabalhos que consigam avaliar quantitativamente as variações do grau de agitação, da fração volumétrica ocupada pelos jatos, da porosidade da zona *grid*, e da vazão de gás nas zonas jato e *grid* ao longo do comprimento. Variações lineares ao longo de x são apenas aproximações e certamente não condizem com a realidade pois, na verdade, estes parâmetros estão interligados. Provavelmente a vazão de gás que passa pela fase *grid* tem influência na porosidade desta região e esta porosidade influencia no grau de agitação das partículas.

Desta forma, foi necessário desenvolver um modelo mais pragmático, que representasse coerentemente as fases *grid* e jato, mas que não necessitasse de tantos parâmetros de ajuste.

3.3.4 Modelo *grid* proposto

O modelo *grid* convencional considera uma interface entre o jato e a fase densa, através da qual existe troca de massa. Este modelo negligencia os efeitos de entrada de partículas e gás no interior dos jatos, assumindo que o jato que penetra no leito fluidizado se comporta como um jato em um líquido. Entretanto, observações experimentais mostram que isto não é verdadeiro, de forma que no modelo *grid* proposto neste trabalho, muitas simplificações usadas anteriormente serão removidas.

Neste novo modelo, leva-se em conta os efeitos de entrada de gás e partículas no interior dos jatos, a existência da zona morta, a variação do grau de agitação das partículas ao longo do regenerador, o ângulo de expansão dos jatos e a coalescência dos jatos vizinhos.

As seguintes considerações são feitas para o modelo *grid*:

- a) Na direção vertical, a partir do distribuidor de ar, existem duas regiões: *grid* e região de bolhas, sendo a primeira dividida em zona morta e zona de mistura perfeita.
- b) O gás entra no reator como jato e percorre uma distância h_j . Sua forma é cônica devido ao ângulo de expansão dos jatos (ver Figura 3.2). A zona do leito acima de h_j chama-se região de bolhas e é resolvida de acordo com a teoria das duas fases.
- c) A coalescência dos jatos vizinhos ocorre a uma distância h_{zm} , causada pelo ângulo de expansão dos jatos. A parte do leito abaixo de h_{zm} é chamada de zona morta, a qual é formada por duas fases: *grid* e jatos, onde não ocorrem reações químicas.
- d) A parte do leito entre h_j e h_{zm} é denominada zona de mistura perfeita, que é constituída somente de uma emulsão gás-sólido com porosidade igual a de mínima fluidização.
- e) Não existe região diluída (*freeboard*) devido à região das bolhas ser seguida pelo *riser*.

A variação do grau de agitação das partículas com o comprimento e a existência da zona morta, observadas experimentalmente por Jin Yong *et al.* (1982) e Masayuki *et al.* (1982), são previstas no modelo através da hipóteses "a".

Behie e Kehoe (1973) concluem que a eficiência de contato próxima à grade distribuidora de ar é maior que no resto do leito do reator. A zona de mistura perfeita, idealizada neste modelo, prevê esta maior eficiência de contato entre gás-partícula.

A suposição de que exista um ângulo de expansão dos jatos, prevista neste modelo, também foi observado experimentalmente.

A influência da intersecção dos jatos no grau de agitação (prevista na hipótese "c") foi observado por Zizang *et al.* (1982) quando, medindo o grau de turbulência próxima à grade distribuidora de ar por meio de anemômetro de fio quente para placa perfurada com razão de abertura de orifícios de 1% e 3%, observaram que existe um ponto de

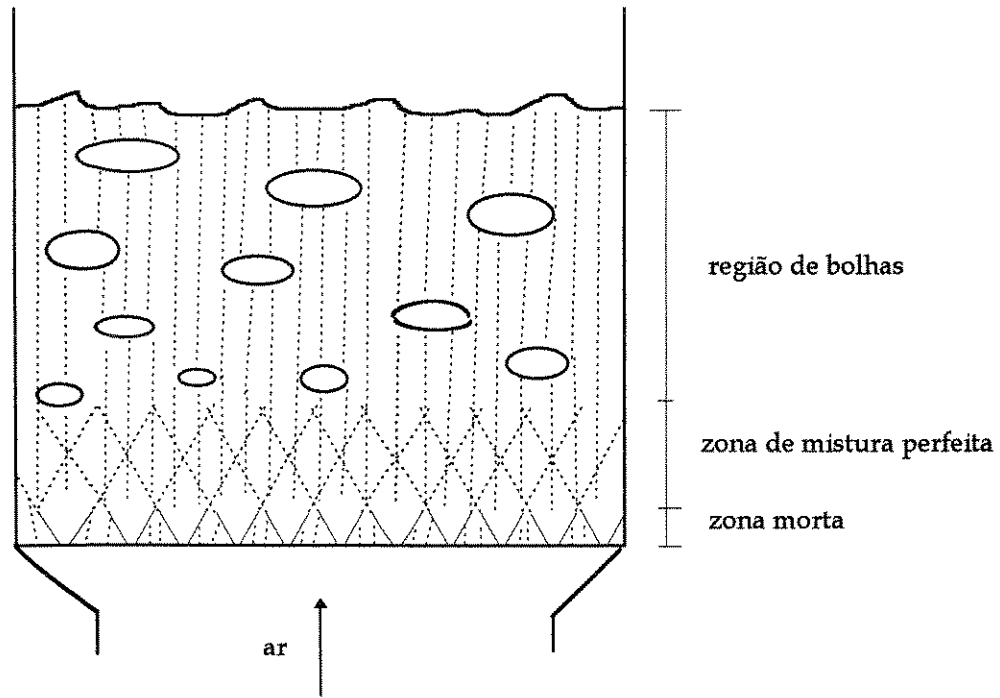


Figura 3.2: Esquema proposto para representar o leito fluidizado

máximo causado pela coalescência de jatos vizinhos.

A entrada de partículas no interior dos jatos, determinada por Donadono *et al.* (1980) e Donsi *et al.* (1980) e a entrada de gás nos jatos, observadas experimentalmente por Donadono e Massimilla (1978), Yang *et al.* (1980), Filla *et al.* (1981), também são previstas no modelo quando se considera que acima da altura de intersecção dos jatos exista mistura perfeita.

Equações de balanço de massa

Zona morta

As concentrações dos componentes nesta região são constantes.

Balanço de oxigênio na região perfeitamente agitada

$$Kl \times P \times Wmp \times Cc \times Ymp = FAT \times (Yzm - Ymp) \quad (3.17)$$

Balço de coque na região perfeitamente agitada

$$C_c = \frac{F_s \times C_{c0}}{F_s + K_c \times P \times W_{mp} \times Y_{mp}} \quad (3.18)$$

onde:

Y_{mp} = fração molar de O_2 presente na zona de mistura perfeita

Y_{zm} = fração molar de O_2 na zona morta

W_{mp} = massa de catalisador presente na zona perfeitamente agitada [Kg]

$W_{mp} = \rho_s \times (1 - E_{mp}) \times V_{mp}$

V_{mp} = volume da zona de mistura perfeita

$V_{mp} = A_{reg} \times (h_j - h_{zm})$

sendo:

h_{zm} = altura da zona morta

$h_{zm} = \tan \alpha \times \frac{dis}{2}$

dis = distância entre dois orifícios adjacentes [m]

$\alpha = 90 - \theta$

θ = ângulo de expansão do jato

Para a fase densa adota-se o modelo de duas regiões apresentado na secção 3.3.1.

Determina-se a altura de intersecção dos jatos ou altura da zona morta a partir dos valores do ângulo de expansão dos jatos e distância entre dois orifícios adjacentes da placa distribuidora de ar.

O ângulo de expansão do jato varia de acordo com o equipamento. Em Massimilla (1985) existe uma tabela que mostra medidas de ângulo de expansão dos jatos para diversos equipamentos. Notou-se que este ângulo de expansão atingia um valor mínimo de 13 graus e máximo de 35. Baseado nisto, neste trabalho, usou-se ângulos na faixa de 15 à 35 graus.

A distância entre dois orifícios adjacentes é um dado mais fácil de se obter. Entretanto, se não for este o caso, mas conhecendo-se o número de orifícios da grade distribuidora de ar e seu diâmetro, ainda assim é possível estimar a altura da zona morta, com a utilização de algumas considerações.

Assumindo que os orifícios estejam distribuídos de forma equidistante com passo quadrangular, chega-se que a área de um quadrado, formado pela disposição angular de quatro orifícios, pode ser obtida através da menor distância entre dois orifícios adjacentes. Desta forma tem-se:

$$A1q = dist^2$$

onde:

$A1q$ = área de um quadrado formado pela disposição de quatro orifícios da placa
 $dist$ = menor distância centro a centro de dois orifícios adjacentes

Supondo que o somatório das áreas de todos os quadrados formado pelo arranjo de quatro orifícios da placa ($A1q$) corresponda aproximadamente a área de secção transversal do regenerador, tem-se:

$$\sum A1q = Areg = Nq \times (dist^2)$$

onde:

Nq = número de quadrados formado pela disposição de quatro orifícios da placa

A lei de formação da equação que expressa o valor de Nq em função do número de orifícios da placa foi descoberta como sendo:

$$\sqrt{Nq} = \sqrt{No} - 1$$

Através destas três equações consegue-se determinar a distância de centro a centro de dois orifícios adjacentes da grade. Subtrai-se o diâmetro do orifício do valor encontrado para a utilização desta distância no cálculo da altura de zona morta.

3.4 Método de solução

O conjunto de equações integro diferenciais será resolvido por método numérico utilizando-se Regra dos Trapézios para o cálculo das integrais e um algoritmo baseado no método de Runge Kutta de Quarta Ordem para resolução das equações diferenciais.

Utilizou-se a Regra dos Trapézios para calcular a integral numérica pois necessitava-se de um método que utilizasse apenas dois valores da função dentro do passo de integração para representar o valor da integral de um incremento. Além disso, como a integral numérica é calculada a cada passo interno de integração do método de Runge-Kutta, a Regra dos Trapézios parece ser ideal por sua simplicidade. Apesar de ser um método simples, a precisão obtida no resultados é muito boa, pois o passo de integração usado é pequeno.

Como exemplo, será apresentado o tratamento dado às equações do modelo de duas regiões. Para a região dos jatos, o método de solução é análogo no caso das propostas 1, 2, 3, 4, diferindo para o modelo *grid* proposto, onde as equações algébricas (3.17) e (3.18) são resolvidas simultaneamente.

Reescrevendo as equações tem-se :

$$\frac{dYb}{dx} = \frac{-Kbe}{Ub}(Yb - Ye) \quad (3.19)$$

$$Kl \times P \times Ye \times Cc \times W = \frac{FAB \times Kbe}{Ub} \int_0^H (Yb - Ye) dz + FAE(Y0 - Ye) \quad (3.20)$$

$$Fs(Cc0 - Cc) = Kc \times P \times W \times Ye \times Cc \quad (3.21)$$

O segundo termo da equação (3.20) representa todo o oxigênio cedido da fase bolha para a fase emulsão ao longo do reator de $x = 0$ até $x = H$. No entanto, como as equações são resolvidas a cada incremento do reator, deve-se adicionar a este termo um termo de acúmulo, que represente a quantidade de oxigênio cedida da bolha para a emulsão do início do reator até a altura do reator correspondente ao incremento anterior ao que está sendo calculado. Por exemplo :

$$\int_0^{x_4} Yb dx = YBS + \int_{x_3}^{x_4} Yb dz$$

onde, YBS representa o valor total de O_2 transportado do início do reator até a altura x_3 .

No cálculo do primeiro incremento ($\int_0^{x_1} Yb dx$), $YBS = 0$. No cálculo do segundo incremento, $YBS = \int_0^{x_1} Yb dx$, que foi calculado anteriormente e assim sucessivamente.

Como se acumula a integral (ou seja, soma-se todo oxigênio cedido da bolha para a emulsão de $x = 0$ até $x = H$), deve-se necessariamente somar o oxigênio gasto pela taxa da reação de $x = 0$ até $x = H$ (primeiro termo da equação (3.20) e segundo termo da equação (3.21)). O valor de Cc e Ye muda de um incremento para o outro, então adiciona-se a estas equações um termo que guarde o valor do O_2 consumido na reação na altura dos incrementos anteriores ao que está sendo calculado. O primeiro termo da equação (3.20) torna-se :

$$REAS + Kl \times P \times Ye \times Cc \times WI$$

onde:

WI = massa de catalisador em um incremento do reator [kg]

REAS = 0 no cálculo da taxa da reação do primeiro incremento e, REAS = taxa de reação do primeiro incremento no cálculo da taxa de reação do segundo e assim por diante.

Se o termo REAS não fosse usado e a taxa da reação fosse somente $Kl \times P \times Ye \times Cc \cdot WI$, onde somente a massa de catalisador W fosse sendo acumulada, estaríamos substituindo o termo da taxa da reação, pois as concentrações Cc e Ye decaem rapidamente.

O terceiro termo da equação (3.20) fica como está, pois seria:

$$FAE(Y_{e0} - Y_{e1}) + FAE(Y_{e1} - Y_{e2}) + \dots + FAE(Y_{e_{n-1}} - Y_e)$$

o que equivale a $FAE \times (Y_{e0} - Y_e)$.

O mesmo acontece com o primeiro termo da equação (3.21).

Dada uma função $f(x)$ contínua no intervalo $[a, b]$, tem-se que a integral de $f(x)$ no incremento $[x_1, x_2]$ pode ser calculada através da área de um trapézio, ou seja:

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx = [f(x_1) + f(x_2)] \times \frac{(x_2 - x_1)}{2} \quad (3.22)$$

Utilizando-se os termos de acúmulo e a Regra dos Trapézios para representar as integrais, o sistema de equações pode ser escrito como :

$$\frac{dY_b}{dx} = \frac{-K_{be}}{U_b} (Y_b - Y_e) \quad (3.23)$$

$$REAS + K_l \times P \times Y_e \times C_c \times W = \frac{FAB \times K_{be}}{U_b} (Y_{BS} + \frac{x - x_{ant}}{2} \times (Y_{bant} - Y_b)) + \frac{FAB \times K_{be}}{U_b} (Y_{ES} + \frac{x - x_{ant}}{2} \times (Y_{eant} - Y_e)) + FAE(Y_0 - Y_e) \quad (3.24)$$

$$F_s(C_{c0} - C_c) = REASOMA + K_c \times P \times W \times Y_e \times C_c \quad (3.25)$$

onde:

x_{ant} = altura do reator correspondente ao incremento anterior [m]

x = coordenada axial [m]

Y_{bant} e Y_{eant} = valores das frações molares de oxigênio nas fases bolha e emulsão respectivamente no incremento anterior

WI = massa de catalisador no incremento [Kg]

$WI = \rho_s \times (1 - Emf) \times V_e$

V_e = volume de emulsão no incremento [m³]

$$V_e = (1 - E_b) \times A_{reg} \times (x_{ant} - x)$$

REAS, REASOMA, YBS, YES = termos de acúmulo.

Isolando C_c na equação (3.25) chega-se a :

$$C_c = \frac{F_s \times C_{c0} - REASOMA}{F_s + K_c \times P \times WI \times Y_e} \quad (3.26)$$

Substituindo (3.26) na equação (3.24) chega-se à :

$$Y_e = \frac{-S_{12} + \sqrt{S_{12}^2 + 4 \times S_{11} \times S_8}}{2 \times S_{11}} \quad (3.27)$$

onde:

$$S_8 = F_s \times T_1$$

$$T_1 = S_6 + S_4 - S_5 - REAS$$

sendo

$$S_6 = \frac{FAB \times K_{be}}{U_b} (YBS + \frac{x - x_{ant}}{2} (Y_{bant} - Y_b))$$

$$S_4 = FAE \times Y_{e0} - \frac{FAB \times K_{be}}{U_b} \times YES$$

$$S_5 = \frac{FAB \times K_{be}}{U_b} \times \frac{x - x_{ant}}{2} \times YEANT$$

$$S_{11} = K_c \times P \times WI (FAE + \frac{FAB \times K_{be}}{U_b} \times \frac{x - x_{ant}}{2})$$

$$S_{12} = F_s (FAE + \frac{FAB \times K_{be}}{U_b} \times \frac{x - x_{ant}}{2}) - T_1 \times K_c \times P \times WI + \\ K_l \times P \times WI \times F_s \times C_{c0} - K_l \times P \times WI \times REASOMA$$

Y_e , que é função de Y_b e x , é substituído na equação (3.23) e esta equação é resolvida pelo método de Runge Kutta de Quarta Ordem. A fração molar de oxigênio da fase emulsão é calculada a cada passo interno de integração da Runge-Kutta, assim como os parâmetros do modelo como por exemplo massa específica, coeficiente de transferência de massa, porosidade, etc.

Com o objetivo de validar o método de solução empregado, o apêndice A apresenta um sistema simples de equações integro-diferenciais que é facilmente resolvido analiticamente. A solução numérica também é empregada e os resultados obtidos são comparados, mostrando a validade do método de solução proposto.

3.5 Análise dos resultados

Nesta secção serão apresentados e comparados os perfis axiais de concentração dos reagentes oxigênio e coque obtidos pelas diversas propostas de se modelar um regenerador.

Os dados operacionais do reator, necessários para a simulação, foram fornecidos pela Petrobrás e encontram-se na tabela 3.4 apresentada abaixo.

Os valores do coeficiente de transferência de massa entre o jato e a fase *grid* (k_j) e da área específica dos jatos (a_j), necessários em alguns modelos que distinguem a região próxima à grade distribuidora de ar, são reportados por Behie e Kehoe (1973) e Errazu *et al.* (1979) e são também apresentados na tabela 3.4. Um estudo mais detalhado da obtenção destes parâmetros pode ser encontrado em Behie e Kehoe (1973), Errazu *et al.* (1979) e Peres (1989).

Inicialmente serão apresentados os perfis de concentração obtidos do modelo de duas regiões.

Na Figura 3.3, pode ser vista a variação da quantidade de oxigênio nas fases emulsão e bolha ao longo do comprimento do regenerador. Pode ser notado que a queda na concentração é bem mais rápida na fase emulsão, pois é nesta fase que a reação química está ocorrendo.

Apesar da consideração de não haver reação na fase bolha, a concentração nesta região diminui, pois existe a transferência de massa da região mais concentrada em O_2 (bolha) para a mais diluída (emulsão), como foi previsto nas hipóteses do modelo.

À saída do reator, o teor de oxigênio nas duas fases é bastante próximo. Os reagentes foram quase totalmente consumidos e a velocidade de reação é baixa. O gradiente de concentração nas duas fases diminui e o sistema tende ao equilíbrio.

Analogamente ao que acontece com o oxigênio, a concentração de coque nas partículas de

Tabela 3.4: Dados operacionais do regenerador

parâmetro	valor	unidade
circulação sólido	300.0	Kg s^{-1}
área específica dos jatos	210	m^{-1}
coef. transf. massa jato-grid	1.25	$\text{Kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
diâmetro do regenerador	5.2	m
diâmetro médio catal	60	microns
vazão de ar	30.25	Kg s^{-1}
altura do leito	6.7	m
temperatura do ar	477	K
temperatura do catalisador	813	K
pressão de operação	3.8	atm
% peso coque no cat. gasto	0.90	-
relação H_2 / C no coque	0.67	-
número de orifícios	970	-
massa específica do catalis.	1540	Kg m^{-3}

catalisador diminui exponencialmente, como pode ser visto na Figura 3.4.

As maiores taxas de conversão se dão no início do reator, portanto a utilização de um modelo que consiga representar com fidelidade a região dos jatos é indispensável.

Os gráficos que seguem comparam as curvas de teor de coque e fração molar de oxigênio, nas fases emulsão e diluída ao longo de todo regenerador, obtidas do modelo de duas regiões, das quatro propostas sugeridas na secção 3.3.3 e do modelo *grid* proposto (secção 3.3.4). Após atingir a altura de penetração dos jatos (que nos gráficos corresponde à x aproximadamente igual a 0.6 m), em todos estes modelos utiliza-se a teoria das duas fases para representar a região densa. As condições de entrada da fase densa correspondem às condições de saída da região dos jatos.

Quando as equações de balanço de massa da proposta um são utilizadas na simulação do regenerador, desconsiderando as alterações feitas nas hipóteses do modelo *grid* convencional, a solução numérica é impossível.

O mesmo acontece quando se tenta resolver as equações de balanço de massa para $z \leq h_j$ analiticamente. Em ambos os casos, a concentração de oxigênio na fase *grid* cai de maneira muito acentuada logo no primeiro incremento próximo à grade distribuidora de ar (análogo ao que foi visto previamente na tabela 3.2).

O modelo *grid* convencional sugere que todo o oxigênio consumido na oxidação do coque em $z \leq h_j$ provenha dos jatos, uma vez que não existe fluxo de ar na região *grid*. Desta forma, o balanço de massa nesta fase se reduz aos dois primeiros termos da equação (3.12) com $\mu = 1$.

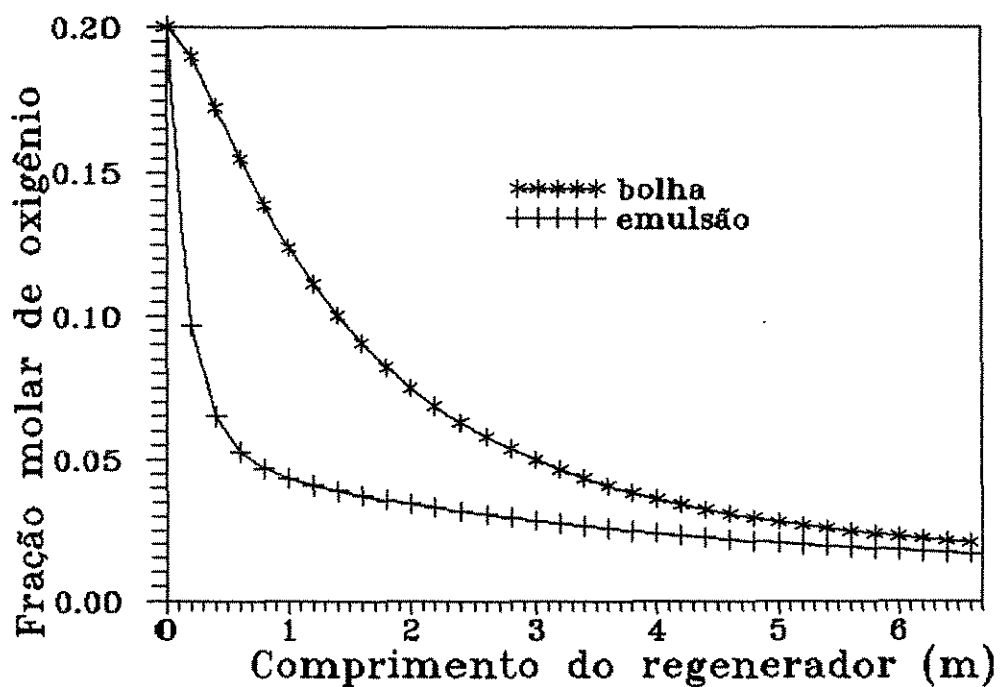
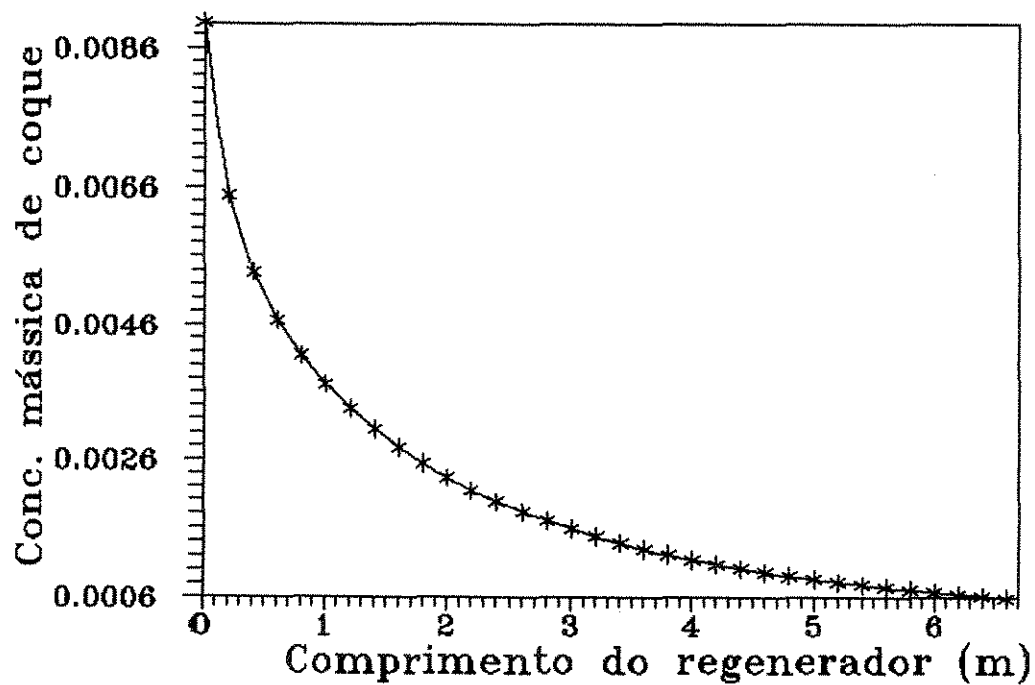
Figura 3.3: Perfil de O_2 nas fases bolha emulsão para o modelo de 2 regiões

Figura 3.4: Perfil de concentração mássica de coque para o modelo de 2 regiões

Com a eliminação do termo de fluxo, o valor do lado direito da equação (3.12), que corresponde ao oxigênio disponível para a reação, diminui. Para manter a igualdade, o termo da taxa da reação (lado esquerdo da equação (3.12)) também é menor. Aliado a este fato, o valor de massa de catalisador presente na fase *grid* é elevado, pois a fração volumétrica dos jatos é pequena se comparada com a fração volumétrica das bolhas (vide cálculo de E_{j0}). Estes dois fatos podem explicar as concentrações baixas de oxigênio na fase *grid* e a incoerência nos resultados.

As quatro propostas sugeridas na secção 3.3.3, tornam a solução do sistema de equações possível e coerente.

O gráfico 3.7 mostra o perfil de concentração mássica de coque obtidas pela utilização do modelo de duas regiões, do modelo *grid* proposto com ângulo de expansão dos jatos igual a 35 graus, e das quatro propostas da secção 3.3.3.

Nota-se que as propostas 1, 2 e 3 apresentam perfis praticamente idênticos, provando que a variação da porosidade na fase *grid* e da fração volumétrica ocupada pelos jatos no cálculo da massa de catalisador não influencia de forma significativa os resultados.

Quando a proposta 4 é utilizada, tem-se que o diâmetro do jato aumenta ao longo da coordenada axial. Desta forma, sua área específica (a_j) diminui com o comprimento. Isso faz com que o grupo de parâmetros que representa o termo de transferência de massa entre jato e *grid* seja maior nas propostas 1, 2 e 3 que na proposta 4. Como consequência, tem-se que a concentração de oxigênio na fase jato neste último caso diminui de maneira mais suave (ver gráfico 3.5). Nota-se também através dos gráficos 3.5 e 3.7, que a alteração da geometria do jato no modelo (proposta 4) influencia os resultados de forma mais significativa.

Observando os resultados obtidos, nota-se que as curvas de fração molar de oxigênio dos modelos que levam em consideração a região dos jatos apresentam comportamentos diferentes antes e depois de h_j , diferentemente do que acontece no modelo de duas regiões. Isso é natural pois as equações de balanço de massa que regem o comportamento do reator mudam em $z = h_j$, gerando funções diferentes em cada uma das partes do equipamento.

Em alguns trabalhos da literatura (Grace e de Lasa (1978), Behie e Kehoe (1973)), as curvas de concentração do reagente não apresentam este tipo de comportamento. No entanto, vale a pena lembrar, que o perfil de reagentes conseguido nestes trabalhos correspondem à simples união dos pontos da concentração na alimentação ($x = 0$) e da concentração no final da altura de penetração dos jatos ($x = h_j$). Isto porque, a equação obtida pela integração analítica das equações de balanço de massa permite apenas a determinação de valores de concentração para $x \geq h_j$.

Também, pelas hipóteses feitas no modelo *grid* convencional, o perfil de oxigênio na zona de emulsão gás-sólido além de apresentar comportamento diferente antes e depois do final dos jatos, deveria ter um ponto de descontinuidade em $x = h_j$, com um aumento súbito

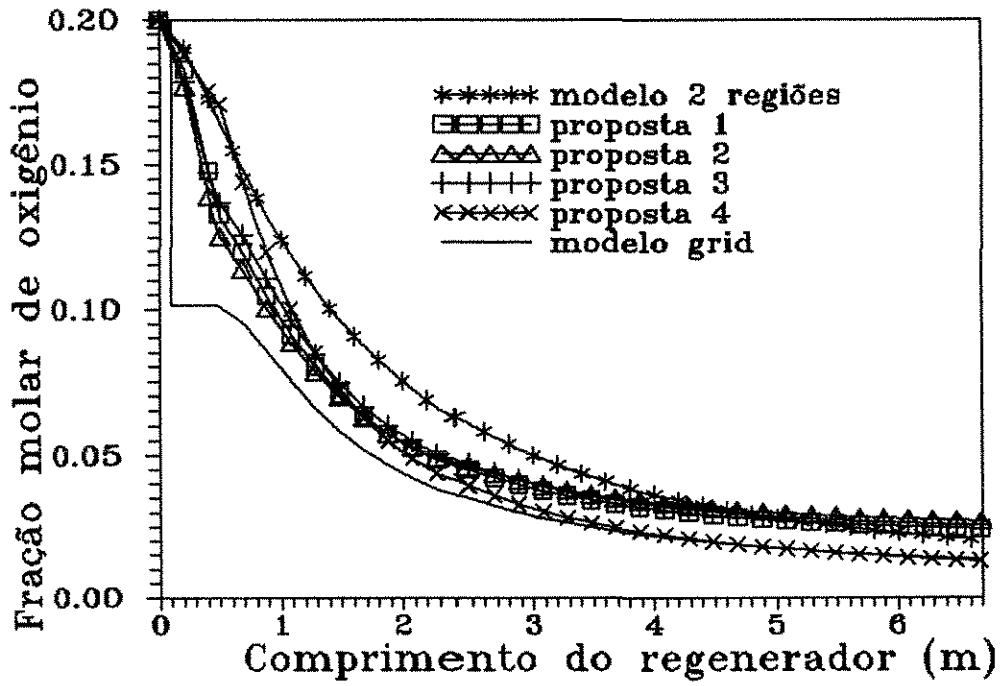


Figura 3.5: Perfil da fração molar de O_2 na fase diluída (bolha + jatos)

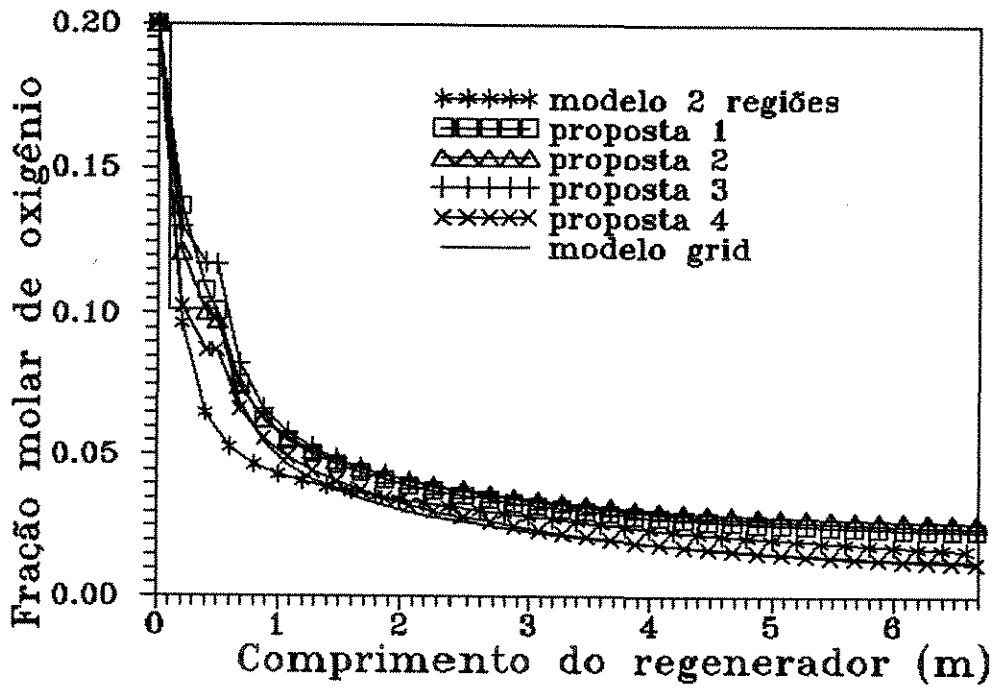


Figura 3.6: Perfil da fração molar de O_2 na região densa (grid + emulsão)

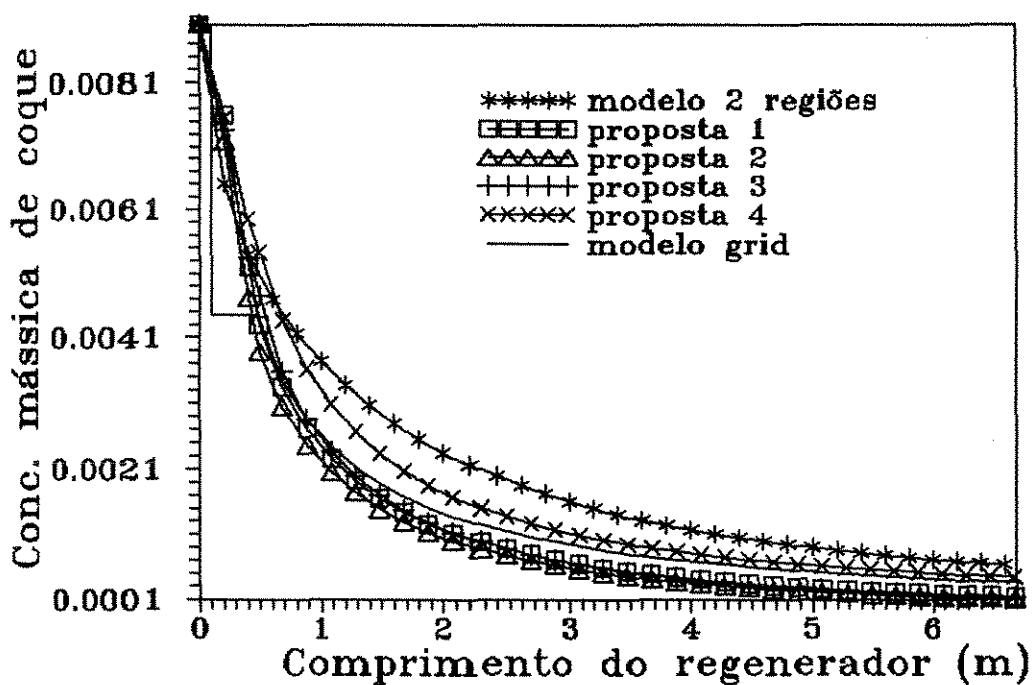


Figura 3.7: Perfil de concentração mássica de coque para diversos modelos

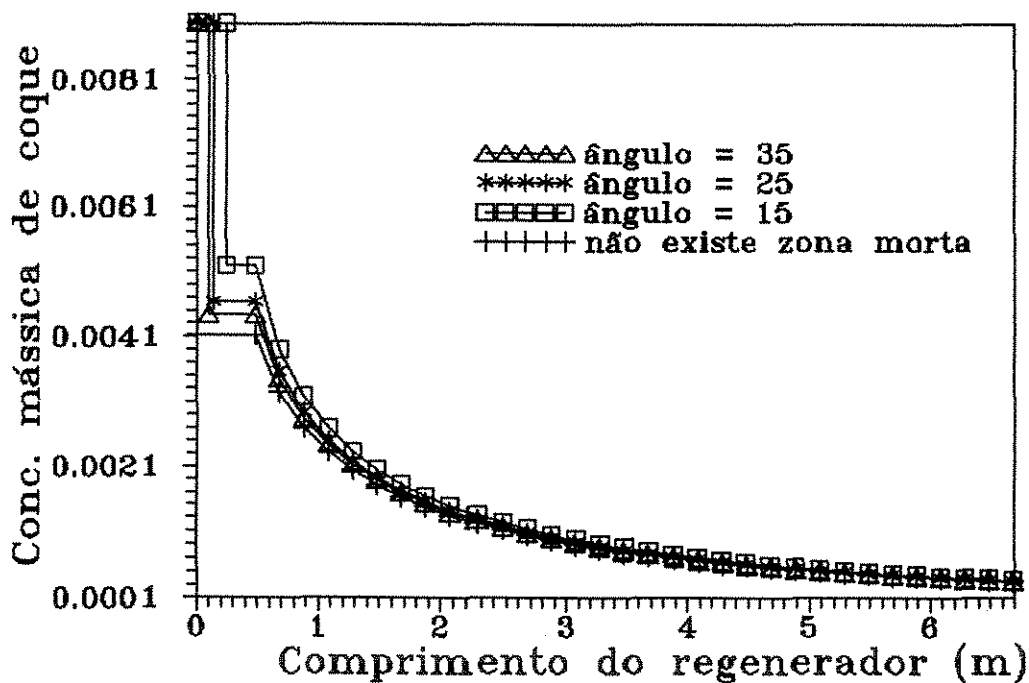


Figura 3.8: Perfil de concentração mássica de coque para o modelo grid proposto, tendo o ângulo de expansão dos jatos como parâmetro

de concentração de oxigênio ao final da altura de penetração dos jatos. Isso se explicaria pela hipótese da divisão do ar dos jatos entre as fases bolha e emulsão em $x = h_j$. O ar da fase *grid*, mais pobre em oxigênio no final da altura de penetração dos jatos, receberia neste instante uma carga de ar rica neste reagente, uma vez que considera-se que nos jatos não ocorra reação química.

O gráfico 3.8 estuda o efeito da variação do ângulo de expansão dos jatos no modelo *grid* proposto. Quanto maior o ângulo de expansão, menor a altura da zona morta, uma vez que a intersecção dos jatos adjacentes ocorre mais próxima à grade distribuidora de ar. Desta forma, o volume da região de mistura perfeita, e consequentemente as taxas de reação química, são maiores.

Para a simulação do vaso de regeneração, será utilizado o modelo *grid* da secção 3.3.4, uma vez que as quatro propostas apresentadas na secção 3.3.3 contem parâmetros difíceis de quantificar.

Como o objetivo deste capítulo era estudar os modelos e escolher o que mais se adequa à simulação do regenerador de leito fluidizado, algumas simplificações foram impostas. No próximo capítulo, o modelo *grid* será aperfeiçoado. Uma cinética mais detalhada será utilizada, com a inclusão da oxidação do monóxido de carbono em fase homogênea e heterogênea. Além disso, a cinética de oxidação do coque será substituída pela cinética de oxidação do carbono e hidrogênio. No processo de regeneração de catalisadores, a temperatura aumenta de forma significativa, portanto um balanço térmico também será incluído.

3.6 Conclusão

Neste capítulo foram apresentadas várias propostas para se modelar um regenerador de partículas de catalisador de leito fluidizado.

Os perfis de concentração obtidos pelo modelo de duas regiões mostraram que as maiores conversões ocorrem no início do reator, de forma que a utilização de um modelo que consiga representar bem o comportamento da região dos jatos é indispensável.

Como consequência dos problemas encontrados nos modelos *grid* usuais (secção 3.3.2), foram apresentadas quatro propostas para se representar o comportamento dos jatos (secção 3.3.3). Apesar delas apresentarem hipóteses coerentes com as observações experimentais, necessitavam de parâmetros difíceis de se obter.

Desta forma, houve a necessidade de desenvolver um novo modelo que representasse coerentemente as fases *grid* e jato mas que não necessitasse de tantos parâmetros de ajuste.

Baseado em estudos experimentais reportados em literatura, um novo modelo *grid* foi

desenvolvido levando em consideração a existência da zona morta entre dois jatos adjacentes, o ângulo de expansão dos jatos, o efeito de entrada de sólidos e gás no interior dos jatos, além da coalescência entre dois jatos vizinhos.

Este modelo foi o escolhido para simular o processo de regeneração de catalisador. Um estudo do efeito do ângulo de expansão dos jatos mostra que as taxas de conversão são diretamente proporcionais ao ângulo de expansão. A inclusão de hipóteses mais rigorosas neste modelo, como a utilização de um balanço de energia e de cinéticas de reação mais complexas, será feita no capítulo que segue.

Capítulo 4

Modelos do Regenerador não Isotérmicos

4.1 Introdução

Neste capítulo, o modelo *grid* proposto anteriormente será revisto com a intenção de acrescentar novas hipóteses ao modelo, a fim de torná-lo mais próximo do comportamento real de um regenerador de leito fluidizado.

Antes disso porém, um estudo de sensibilidade paramétrica será realizado, com a finalidade de se observar quais são os parâmetros utilizados nas equações de balanço de massa, mais sensíveis ao modelo. Este estudo é apresentado na secção 4.2.

Na secção 4.3, algumas alterações preliminares no modelo serão sugeridas. A primeira delas se refere ao tipo de cinética de oxidação do coque empregada. Dependendo da temperatura de operação do reator, pode existir oxidação parcial ou total do coque. A simulação será feita levando-se em conta estes dois tipos de cinética, e os resultados obtidos serão comparados.

As equações de balanço de massa podem expressar a concentração dos reagentes e produtos em termos de fração ou concentração molar. Como é usado o método de Runge-Kutta de Quarta Ordem para resolução do sistema de equações, o efeito de se utilizar concentração ou fração molar, nos perfis de concentração, será investigado na secção 4.3.

Observações experimentais mostram que na queima do coque, a oxidação do hidrogênio é mais rápida que a do carbono. A composição do coque será levada em consideração na secção 4.4.1, onde desvincula-se a combustão do hidrogênio da do carbono.

Outras reações químicas também ocorrem em regenerador de partículas de catalisador,

como a oxidação homogênea, em fase gasosa, e heterogênea, em fase sólida, do monóxido de carbono. Estas duas reações também serão levadas em consideração na modelagem do reator, e o efeito de cada uma delas nos perfis de concentração será visto na seção 4.4.2.

No processo de regeneração de catalisadores, a geração de calor é bastante grande, elevando muito a temperatura do leito de partículas, de maneira que a hipótese de sistema isotérmico não é adequada. A seção 4.5 apresenta o balanço de energia utilizado na modelagem do regenerador, e a subseção 4.5.1, o método de solução empregado na resolução do modelo *grid*.

A descrição do regenerador da Petrobrás, apresentada no capítulo 3, não discrimina o tipo de grade distribuidora de ar utilizada no equipamento. Sabe-se, no entanto, que o sistema de distribuição de gás tem grande influência na eficiência do reator. A seção 4.6 considera o tipo de placa de orifícios utilizada na unidade de craqueamento catalítico industrial, e mostra as vantagens que ela apresenta em relação a qualidade de distribuição inicial de gás.

4.2 Estudo de sensibilidade paramétrica

Quando se desenvolve um modelo para simular o comportamento de uma unidade industrial, deve-se ter em vista satisfazer dois requisitos básicos:

O primeiro, e talvez o mais importante deles, se refere à hidrodinâmica do processo, onde o comportamento físico do sistema deve ser observado e traduzido em linguagem matemática, onde cada termo das equações de balanço espelhe com maior fidelidade possível os fenômenos que ocorrem no equipamento que se deseja simular.

O segundo requisito a ser satisfeito, e também de bastante relevância, é a quantificação dos termos da equação de balanço. Para isso lança-se mão de correlações empíricas e semi-empíricas que tentam expressar estes parâmetros.

Entretanto, quando se está modelando um equipamento, muitas vezes depara-se com o problema da necessidade da utilização de parâmetros que não estão ainda bem definidos pelos experimentalistas. Uma situação inversa a esta, e que também gera dificuldades, é a existência de uma grande quantidade de correlações na literatura que tentam representar um mesmo parâmetro.

Em vista disso, é de grande utilidade o estudo paramétrico, através do qual pode-se avaliar quais são os termos mais sensíveis ao modelo. Este procedimento significa uma economia de tempo na modelagem, pois o levantamento bibliográfico de uma grande quantidade de correlações para representar um parâmetro, e o estudo para verificar a que mais se adequa ao modelo que está sendo desenvolvido é um trabalho difícil, e muitas vezes desnecessário, se este parâmetro for de baixa sensibilidade. Este trabalho se torna ainda mais difícil,

quando na equação de um parâmetro existem outros termos a serem determinados por correlações.

Vale a pena lembrar também, que por melhor que seja a correlação, todas estão sujeitas a limitações. Muitas expressões para representar parâmetros utilizados na modelagem de reatores de leito fluidizado são obtidas experimentalmente de leitos fluidizados, onde não existem reações químicas e a temperatura se mantém constante ao longo de todo leito.

Através da modelagem do regenerador apresentada no capítulo 3, nota-se que quatro parâmetros influenciam de forma direta as equações de balanço de massa: o coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a emulsão (K_{be}), a porosidade de mínima fluidização (E_{mf}), a velocidade de ascensão das bolhas (U_b) e a fração volumétrica do leito ocupada pelas bolhas (E_b).

O estudo paramétrico é realizado tomando como base o modelo de duas regiões, embora o modelo *grid* proposto também pudesse ser utilizado, uma vez que o objetivo deste teste é apenas verificar quais são os parâmetros mais sensíveis ao modelo.

Para este teste de sensibilidade, escolheu-se um caso base, que corresponde aos parâmetros obtidos das correlações apresentadas no capítulo anterior, e alterou-se, um a um, o valor de cada um dos termos em + ou - 10% mantendo os demais parâmetros iguais ao do caso base.

4.2.1 Análise dos resultados

Observou-se o efeito das alterações dos parâmetros do modelo sobre a concentração mássica de coque à saída do regenerador. Nota-se através da tabela 4.1, que aumentos em 10% nos valores da porosidade de mínima fluidização e/ou fração volumétrica do leito ocupada pelas bolhas resultam numa menor conversão dos reagentes. Como a oxidação do coque é uma reação heterogênea, quanto maior a quantidade de sólidos no leito, mais efetiva será a recuperação do catalisador.

A tabela 4.1 mostra também que o parâmetro mais sensível neste caso é o coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão. Desta forma, uma análise mais detalhada foi feita para este termo.

O coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a nuvem (K_{bc}) e entre a nuvem e a emulsão (K_{ce}) são necessários apenas para a obtenção do coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a emulsão (K_{be}). O efeito da variação de K_{bc} e K_{ce} no valor de K_{be} pode ser observado na tabela 4.2.

Este tipo de resposta já era esperado devido à própria expressão de Kunni e Levenspiel (1968) empregada para a obtenção de K_{be} . Com estas alterações no coeficiente de transferência de massa entre a bolha e a emulsão, os perfis de concentração ficam praticamente

Tabela 4.1: Efeito da variação de parâmetros que afetam de maneira direta as equações de balanço de massa

parâmetros	efeito na conc.de coque (Kg coque/Kg cat.)
+ 10% E_{mf}	+ 1.91 %
- 10% E_{mf}	- 0.80 %
+ 10% K_{be}	- 2.02 %
- 10% K_{be}	+ 2.62 %
+ 10% U_b	+ 0.05 %
- 10% U_b	+ 0.13 %
+ 10% E_b	+ 1.80 %
- 10% E_b	- 1.70 %

Tabela 4.2: Efeito da variação de K_{bc} e K_{ce} no valor de K_{be}

K_{bc}	K_{ce}	K_{be}
+ 10%	fixo	+ 5.16 %
- 10%	fixo	- 6.66 %
fixo	+ 10%	+ 4.36 %
fixo	- 10%	- 4.86 %
+ 10%	+ 10%	+ 10.0 %
- 10%	- 10%	- 10.0 %
+ 10%	- 10%	- 0.198 %
- 10%	+ 10%	- 2.78 %

inalterados, uma vez que a maior variação de K_{be} , obtida pela alteração simultânea e no mesmo sentido dos termos K_{ce} e K_{bc} , não gera diferenças significantes no perfis de concentração.

Para a obtenção de K_{be} utilizou-se a expressão de Kunni e Levenspiel. Entretanto, existe na literatura um número muito grande de correlações para representar este coeficiente, como a de Partridge e Rowe (1966), Calderbank *et al.* (1976), Miyauchi e Morooka (1969), Davidson e Harrison (1963), entre outras. Uma tabela mostrando treze propostas para se representar K_{be} pode ser vista em Wen (1984).

A fim de verificar se é necessário substituir a expressão de Kunni e Levenspiel (1968) por outra, fez-se uma nova análise paramétrica de K_{be} . A correlação de Kunni e Levenspiel (1968) é válida para $0.456 \leq K_{be} \leq 1.41$, enquanto que para Davidson, ela vale quando $1.07 \leq K_{be} \leq 3.16$. Desta forma, na análise paramétrica de K_{be} , excursiona-se este valor entre os limites de 0.456 e 3.16. A Figura 4.1 mostra os perfis de concentração mássica de coque ao longo do regenerador, tendo K_{be} como parâmetro. Observa-se que, mesmo entre os limites máximo e mínimo de K_{be} , as curvas não divergem muito. Desta forma, não mostrou ser necessário testar outras correlações de K_{be} , uma vez que o valor obtido pela correlação de Kunni e Levenspiel (1968) apresenta um valor bastante razoável (K_{be}

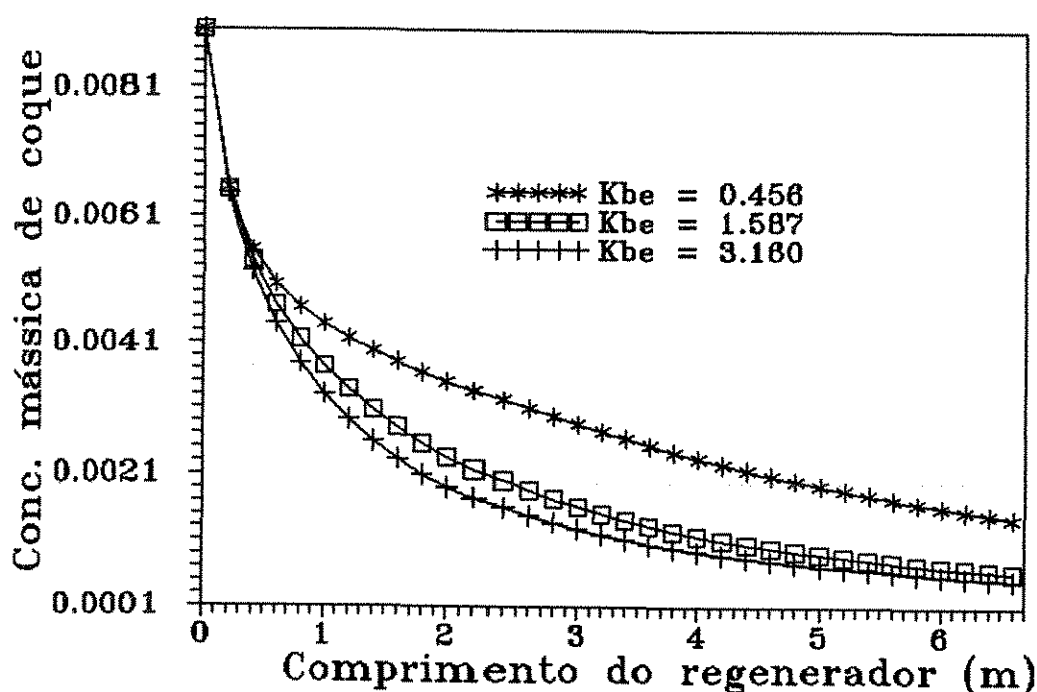


Figura 4.1: Perfil de concentração de coque para o modelo de 2 regiões, tendo k_{be} como parâmetro

= 1.587).

Observa-se também da Figura 4.1, que as menores divergências entre as curvas ocorrem no início do regenerador. No início deste, existe uma grande quantidade de oxigênio na fase emulsão (local onde ocorre a reação). No final do leito, a concentração de O_2 na emulsão vai diminuindo, de forma que a transferência do reagente gasoso da fase bolha para emulsão se torna essencial para que haja a reação química.

A Figura 4.2 mostra perfis de oxigênio nas fases bolha e emulsão ao longo do regenerador para dois valores de coeficiente de transferência de massa entre as fases. Observa-se que quanto maior a resistência para a troca de massa entre as fases bolha e emulsão, ou seja, menor K_{be} , tem-se um maior gradiente de concentração entre as fases.

A determinação das variáveis Emf , Ub e Eb gera outros termos que devem ser obtidos através de correlações, como pode ser observado na seção 3.3.1. Entretanto, analogamente ao que ocorre no caso dos coeficientes de transferência de massa, a alteração destes parâmetros secundários não deve acarretar desvios significativos nos parâmetros primários.

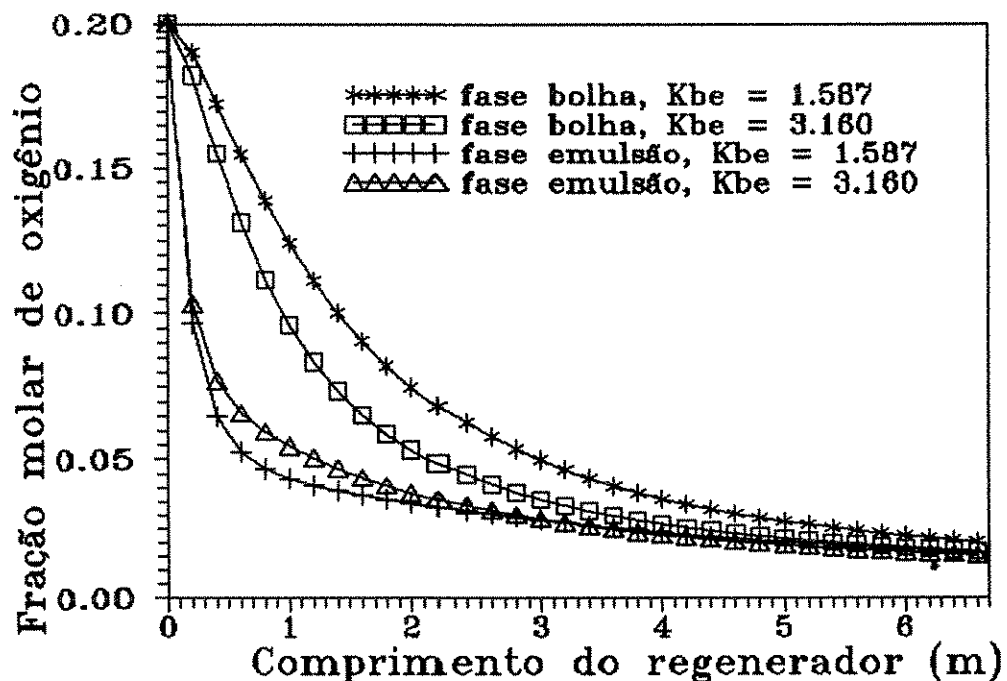


Figura 4.2: Perfil de O_2 para o modelo de 2 regiões, tendo k_{be} como parâmetro

4.3 Alterações preliminares no modelo

A oxidação do coque é um processo exotérmico e o material utilizado na construção do vaso de regeneração limita a temperatura de operação. Inicialmente, os regeneradores operavam com velocidade baixa. Fenômenos como a potência do compressor à montante do equipamento limitavam a sua velocidade de operação e portanto, utilizava-se grandes leitos de regeneração para manter a capacidade de produção dos derivados de petróleo.

O material do regenerador, menos nobre devido ao seu grande tamanho, limitava a temperatura de operação do equipamento, sendo possível trabalhar apenas com oxidação parcial do coque. A combustão total gera mais calor, exigindo um material mais resistente.

A cinética de oxidação do coque, apresentada no capítulo 2 e utilizada até aqui, corresponde à cinética de combustão parcial do coque. Entretanto, o regenerador da Petrobrás que está sendo simulado, opera a velocidades e temperaturas mais elevadas, sugerindo a utilização de uma cinética de oxidação total.

A expressão empregada para a taxa de combustão do coque r_c , corresponde a uma equação frequentemente usada para a queima do coque e confirmada em dois trabalhos Lasa *et al.* (1983) e Lasa e Schindler (1984).

$$r'_c = \frac{k_c \times [C_c]^N \times [O_2]}{M_c}$$

onde:

$$N = 1$$

$[C_c]$ = fração mássica do coque [Kg coque/Kg catal.]

$[O_2]$ = concentração molar de oxigênio [Kmol O_2 /m³]

M_c = peso molecular do coque [Kg coque/Kmol coque]

k_c = constante da taxa de oxidação total do coque [$\frac{m^3}{KmolO_2 \cdot seg} \times (\frac{Kgcat}{Kgcoque})^{N-1}$]

r'_c = taxa de reação de oxidação do coque [$\frac{Kmolcoque}{Kgcat \cdot seg}$]

Para representar a taxa da reação em termos de concentração mássica deve-se omitir "Mc" da equação da taxa. Desta forma:

$$r_c = k_c \times [C_c] \times [O_2]$$

onde

r_c = taxa de oxidação do coque [$\frac{Kgcoque}{Kgcat \cdot s}$]

A Figura 4.3 compara o efeito de se utilizar cinética de oxidação total ou parcial no perfil de concentração mássica do coque ao longo do reator. Nota-se que as curvas não apresentam diferenças significativas, no entanto, a equação da taxa de oxidação total será adotada por estar mais próximo da realidade.

A expressão da taxa de reação e as equações de balanço utilizadas anteriormente apresentavam a concentração de oxigênio em termos de fração molar. Sabe-se que o somatório das frações molares dos compostos em fase gasosa deve ser obrigatoriamente igual a um. Quando resolve-se o sistema de equações para todos os componentes, inclui-se o balanço de massa para os produtos de combustão: CO, CO₂ e H₂O. A soma da fração molar destes três compostos, mais o oxigênio e o nitrogênio inerte contidos no ar de combustão, deve ser sempre igual a um, qualquer que seja a altura do reator. As equações de balanço de massa do modelo são resolvidas pelo método de Runge-Kutta de Quarta Ordem, como foi visto na secção 3.4. Quando utiliza-se este procedimento, a derivada da função é calculada em diversos pontos do reator. Depois do primeiro ponto, que corresponde às condições de alimentação, calcula-se a função em pontos de variável dependente e independente que recebem incrementos em relação ao ponto anterior. Desta forma, depois da condição de alimentação, o somatório das variáveis dependentes, que corresponde às frações molares dos gases, não fica sendo igual a um.

A fim de verificar o efeito deste tipo de aproximação nos perfis de concentração ao longo do leito, altera-se as equações de balanço de massa e a taxa de oxidação parcial do coque apresentada no capítulo 2, e utiliza-se concentração molar do componente gasoso ao invés de fração molar. Para isto, considera-se que o gás se comporta como um gás ideal.

O gráfico 4.4 apresenta perfis de oxigênio nas fases bolha e emulsão obtidos pelo uso de

concentração e fração molar nas equações de balanço e na taxa de reação. Nota-se que as curvas são essencialmente iguais, sendo indiferente à representação de concentração em fase gasosa por uma ou outra maneira. Apesar disto, optou-se pela utilização da concentração molar, porque é teoricamente mais coerente, não existindo nenhum tipo de limitação em relação ao seu somatório e ao seu uso.

O modelo de duas regiões foi usado para gerar os gráficos 4.3 e 4.4, embora o modelo *grid* proposto também pudesse ser utilizado, uma vez que o objetivo destes testes é apenas verificar qual é o efeito da cinética empregada e da maneira de se expressar a concentração de reagentes e produtos nos perfis de concentração.

As equações de balanço de massa de reagentes e produtos, para o modelo de duas regiões, utilizando-se cinética de oxidação total e concentração molar para representar a concentração dos componentes em fase gasosa, podem ser escritas como segue:

Balanços de massa nas bolhas

$$\frac{dCb_i}{dx} = \frac{-Kbe_i}{Ub}(Cb_i - Ce_i) \quad (4.1)$$

onde:

C = concentração molar [$Kmol/m^3$]

índice b e e referem-se às fases bolha e emulsão, respectivamente

Esta equação é válida para todos os componentes em fase gasosa. O índice i se refere ao componente, podendo ser O_2 , CO , CO_2 , H_2O .

Balanços de massa na fase emulsão

Componentes gasosos

$$r_{T_i} = \frac{FAB \times Kbe_i}{Ub} \int_0^H \frac{R \times T}{P} (Cb_i - Ce_i) dx + \frac{FAE \times R \times T}{P} (Ce_{0_i} - Ce_i) \quad (4.2)$$

onde:

R = constante dos gases ideais

r_{T_i} = grupo que representa a diferença líquida de concentração de cada um dos componentes em fase gasosa devido à taxa de reação [$Kmol/seg$].

$$r_{T_{O_2}} = r'_c \times W \times v_v$$

$$r_{T_{CO}} = r'_c \times W \times \frac{1}{1+S}$$

$$r_{T_{CO_2}} = r'_c \times W \times \frac{S}{1+S}$$

$$r_{T_{H_2O}} = r'_c \times W \times \frac{n}{2}$$

sendo:

$$v_v = \frac{S+0.5}{S+1} + \frac{n}{4}$$

$v_v, \frac{1}{S+1}, \frac{S}{S+1}, \frac{n}{2}$ = coeficiente estequiométrico do O_2, CO, CO_2, H_2O respectivamente dado pela equação global de oxidação do coque (2.3) apresentada no capítulo 2.

Balço de coque

$$Fs(Cc0 - Cc) = r_c \times W \quad (4.3)$$

Nota-se que o coeficiente de transferência entre as fases bolha e emulsão (K_{be}), utilizado nestas equações de balanço, é função de cada um dos componentes. Segundo a expressão de Kunni e Levenspiel (1969), K_{be} é obtido através de alguns parâmetros que são comuns a todos os componentes gasosos como: U_{mf}, D_b, U_b e Emf , mas é função também do coeficiente de difusividade (D_a), que é característico de cada componente.

Conforme foi visto no teste de sensibilidade, a variação no coeficiente de transferência de massa não tem efeito muito significativo nos perfis de concentração. Além disso, o coeficiente de difusividade é um parâmetro secundário, não sendo usado diretamente nas equações de balanço de massa, e portanto, a alteração em seu valor acarreta desvios mais atenuados no parâmetro primário K_{be} . Desta forma, utilizou-se o mesmo valor de coeficiente de transferência de massa para todos os compostos gasosos, sem prejuízo na precisão dos resultados. Esta mesma consideração também é feita no modelo de Errazu *et al.* (1979), mencionado no capítulo 2.

4.4 Alterações na cinética de reação

Nesta secção, serão enfocadas as reações químicas que estão ocorrendo no vaso de regeneração. A cinética de oxidação do coque será substituída pela cinética de oxidação do carbono e hidrogênio. Outras reações químicas também serão consideradas, como a oxidação homogênea e heterogênea do monóxido de carbono.

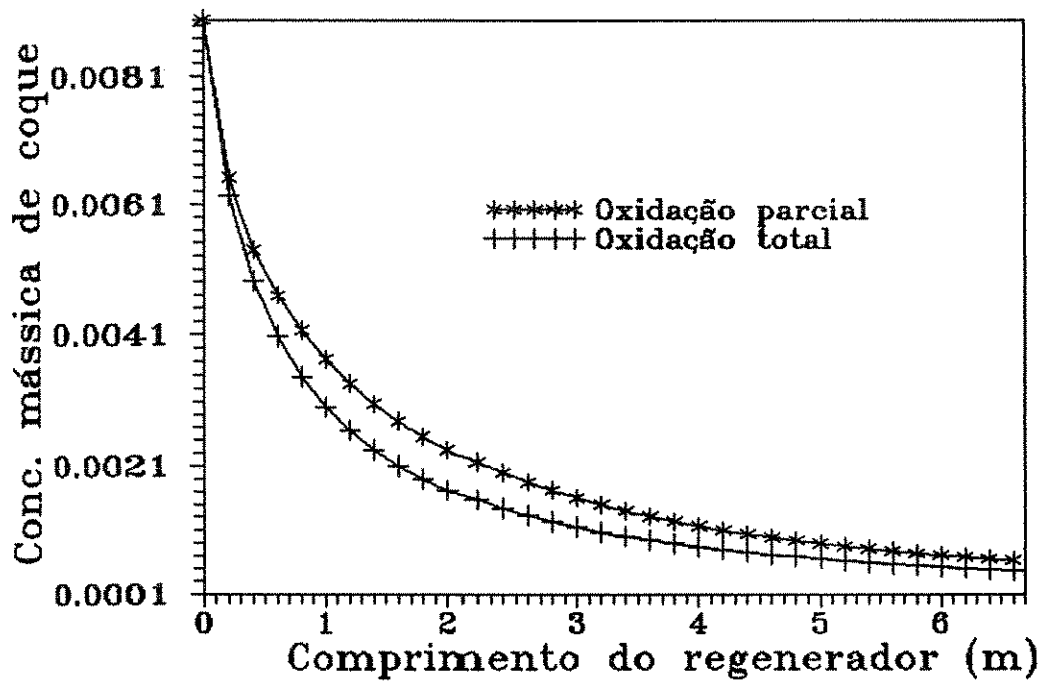


Figura 4.3: Efeito da utilização de cinética de oxidação total ou parcial no perfil de concentração de coque

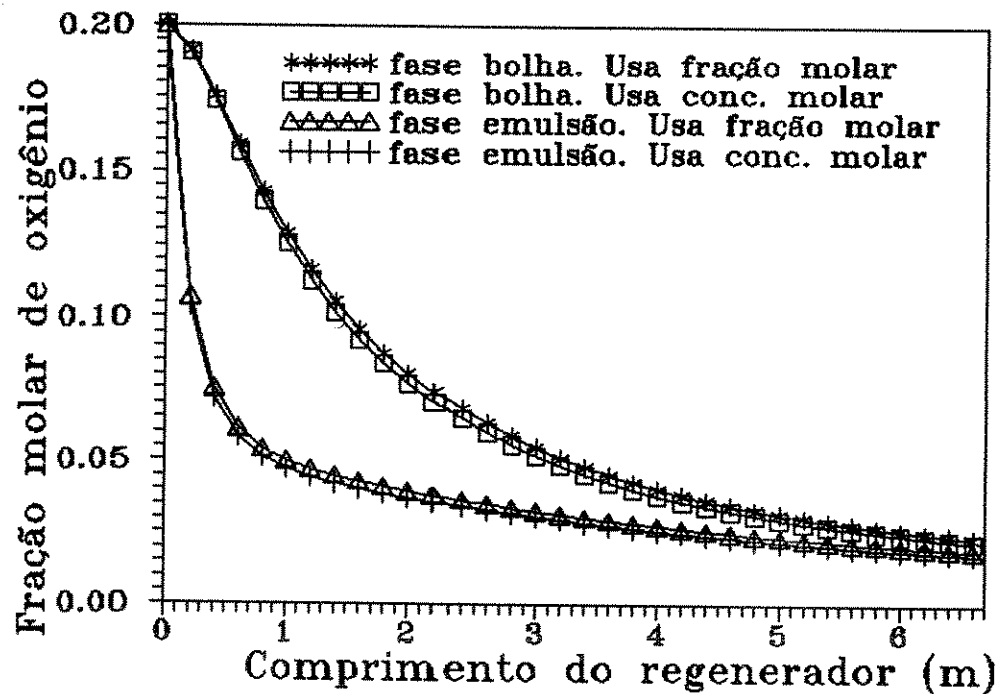


Figura 4.4: Efeito da utilização de fração ou concentração molar na equação de balanço

4.4.1 Efeito da cinética de oxidação do hidrogênio

Todo vapor de água produzido na oxidação do coque provém do hidrocarboneto CH_n . Através das equações de balanço de massa, nota-se que a velocidade de formação da água está intimamente ligada à velocidade de oxidação do coque, uma vez que utiliza-se a taxa de combustão do coque multiplicada pelo coeficiente estequiométrico da água para representar a taxa de formação da água.

Existem indícios, no entanto, de que a velocidade de formação da água seja maior que a de oxidação do coque. Massoth (1967) foi o primeiro a reconhecer a importância deste efeito. Foi mostrado que a água, produzida através da oxidação do hidrogênio, tende a se formar mais rapidamente na reação que o óxido de carbono produzido a partir da própria oxidação do carbono. Como a reação de formação de vapor de água também é exotérmica, a negligência desta prévia contribuição na geração total de calor poderia causar atrasos na predição de temperatura máxima do leito do reator. Neste trabalho as equações do modelo são resolvidas numericamente, de maneira que é possível levar em consideração a composição do coque depositado e considerar a combustão heterogênea do carbono e hidrogênio separadamente. Desta forma, as equações que representam a oxidação do coque são substituídas por:

Combustão heterogênea do carbono



As duas reações ocorrem no sítio do catalisador, a primeira produz CO e a segunda CO_2 e ambas seguem cinéticas de segunda ordem. Existem muitos dados cinéticos considerando o consumo total de carbono, ou seja, a soma das reações (R1) e (R2). A equação de Moley e de Lasa (1987) reportada em Faltsi-Saravelou *et al.* (1991) e mostrada anteriormente na secção 4.3 será utilizada. A concentração mássica de carbono é usada no lugar da concentração mássica de coque.

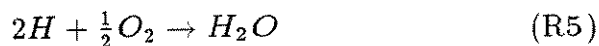
$$r_{car} = \frac{k_c \times [C_{car}]^N \times [O_2]}{M_{car}}$$

onde:

C_{car} = concentração mássica de carbono [Kg carbono / Kg catalisador]

M_{car} = peso molecular do carbono [Kg carb. / Kmol carb.]

Combustão heterogênea do hidrogênio



A partir de parâmetros cinéticos de combustão do hidrogênio encontrados em literatura, a cinética de Wang *et al.* (1986) apresentada também em Faltsi-Saravelou *et al.* (1991)

foi selecionada.

$$r_5 = \frac{k_5 \times [Chid] \times [O_2]}{Mhid}$$

onde:

Chid = concentração mássica de hidrogênio [Kg hidrog. / Kg catalisador]

Mhid = peso molecular do hidrogênio [Kg hidrog./Kg catalisador]

k_5 = constante da taxa de oxidação do hidrogênio $[\frac{m^3}{Kmol \times seg} \times (\frac{Kgcat}{Kgcoque})^{N-1}]$

r_5 = taxa de reação de oxidação do hidrogênio [Kmol hidrog./Kg cat \times seg]

Quando este procedimento é adotado, os grupos r_{Ti} , que representam a diferença líquida de concentração da água e oxigênio em fase gasosa, mudam. Também a equação de balanço de massa do coque apresentada anteriormente é substituída por equações de balanço do hidrogênio e carbono.

$$r_{TO_2} = 0.25 \times r_5 \times W + r'_{car} \times W \times \frac{S + 0.5}{S + 1}$$

$$r_{TH_2O} = 0.5 \times r_5 \times W$$

Balanço de carbono

$$Fs(C'car0 - C'car) = r_{car} \times W \quad (4.4)$$

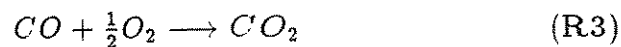
Balanço de hidrogênio

$$Fs(Chid0 - Chid) = r_5 \times W \times Mhid \quad (4.5)$$

4.4.2 Oxidação do CO

Além da oxidação heterogênea catalítica do coque, ocorrem no regenerador outros tipos de reações.

Oxidação homogênea do monóxido de carbono em fase gasosa



Esta reação ocorre nos espaços entre as partículas e nas fases bolha e jato. Estudos de laboratório estabelecem que a conversão de CO a CO₂ por reação homogênea se torna muito importante acima de 1200F (Ford *et al.* (1977)). É interessante notar que a água

age cataliticamente na oxidação homogênea do CO. A equação da taxa da reação utilizada é dada por Howard *et al.* (1973).

$$r_3 = k_3 \times [O_2]^{0.5} \times [CO] \times [H_2O]^{0.5}$$

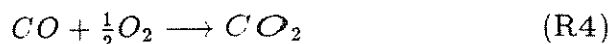
onde:

$$k_3 = \text{constante da taxa da reação} \left[\frac{(\frac{m^3}{Kmol})^{n-1}}{seg} \right]$$

$$r_3 = \text{taxa de reação de oxidação homogênea de CO} \left[\frac{Kmol}{m^3 \times s} \right]$$

O fator "n", apresentado na dimensão de k_3 , representa a ordem da reação.

Oxidação catalítica do monóxido de carbono



Parte do monóxido de carbono produzido no sítio catalítico pode ser ali mesmo oxidado. Estudos cinéticos de Tone *et al.* (1972) foram usados para representar a taxa da reação.

$$r_4 = k_4 \times [CO]$$

onde:

$$k_4 = \text{constante da taxa da reação} \left[\frac{1}{s} \right]$$

$$r_4 = \text{taxa da reação de oxidação catalítica de CO} \left[\frac{Kmol}{m^3 \times s} \right]$$

Os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial de todas as constantes da taxa foram retirados de Faltsi-Saravelou *et al.* (1991) e são mostrados na tabela abaixo. A constante da taxa de todas as reações segue a lei de Arrhenius, como sugere Moley e De Lasa(1987) e Faltsi-Saravelou *et al.* (1991).

Tabela 4.3: Parâmetros cinéticos usados na simulação

reação	E (Kcal mol ⁻¹)	K _o (m ³ mol ⁻¹) ⁽ⁿ⁻¹⁾ s ⁻¹)
R1 + R2	29.9	1.4 x 10 ⁵
R5	37.7	3.3 x 10 ⁷
R3	30.0	1.3 x 10 ⁸
R4	13.8	3.5 x 10 ³

Outras reações menos importantes ainda ocorrem dentro do regenerador:

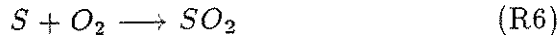
Reação do carbono com o dióxido de carbono



Segundo Faltsi-Saravelou *et al.* (1991) a cinética de reação do carbono com o CO₂ foi investigada por Dutta *et al.* (1977). Nas faixas de temperatura de interesse, que no caso da regeneração de partículas de catalisador corresponde a temperaturas inferiores à 750 C, observou-se que a taxa dessa reação é muito pequena. Também segundo Ford *et al.* (1977), estudos de laboratório verificam que ela não ocorre de forma significante

abaixo de 1300 F. Desta forma esta reação não foi considerada neste modelo.

Combustão catalítica do enxofre



Enxofre está presente em pequenas concentrações no coque, se o gasóleo usado no craqueamento catalítico contiver compostos sulfurados. No gasóleo utilizado pela Petrobrás, a concentração destes compostos sulfurados é muito baixa, e portanto a combustão do enxofre não será considerada.

Desta forma, será feito o balanço de massa para seis componentes dentro do regenerador.

- compostos gasosos: O_2 , CO , CO_2 , H_2O
- compostos sólidos: Carbono, Hidrogênio.

Com a consideração de mais estas duas reações de oxidação, o termo que representa a variação líquida dos componentes O_2 , CO e CO_2 sofre alteração.

$$r_{TO_2} = 0.25 \times r_5 \times W + r'_{car} \times W \times \frac{S+0.5}{S+1} + 0.5 \times r_4 \times (1-E) \times VE + 0.5 \times r_3 \times E \times VE$$

$$r_{TCO} = r'_{car} \times W \times \frac{1}{1+S} - r_4 \times (1-E) \times VE - r_3 \times E \times VE$$

$$r_{TCO_2} = r'_{car} \times W \times \frac{S}{1+S} + r_4 \times (1-E) \times VE + r_3 \times E \times VE$$

onde:

E = porosidade da fase emulsão

VE = volume da emulsão [m^3]

Note que r_3 e r_4 estão em $\frac{kmol}{m^3 \times s}$. Para gerar r_T em $kmol/s$, multiplica-se r_3 e r_4 pelo volume onde está ocorrendo a reação.

As equações de balanço de massa na fase bolha para estes três componentes também sofrem alterações, a fim de incluir os termos de reação homogênea.

$$\frac{dCb_i}{dx} = \frac{-Kbe_i}{Ub} (Cb_i - Ce_i) + \nu_i \times \frac{r_3}{U_b} \quad (4.6)$$

onde:

ν = coeficiente estequiométrico da reação R3

4.4.3 Análise dos resultados

Efeito da oxidação do hidrogênio

Quando utiliza-se a cinética de oxidação do hidrogênio para representar a taxa de formação da água, nota-se que a concentração de vapor de água nas fases bolha e emulsão fica maior, como pode ser visto no gráfico 4.5. Também observa-se através do gráfico 4.6, que o consumo de hidrogênio é mais acentuado que o de carbono, sendo que no final do reator, existem apenas traços deste primeiro reagente. Estes dois fatos concordam com a observação de Massoth (1967) a respeito da velocidade de oxidação do hidrogênio ser maior que a do carbono.

Também, como consequência do aumento da taxa de oxidação do hidrogênio, nota-se que a queda de concentração do oxigênio fica mais acentuada nas fases bolha e emulsão (Figura 4.7). Desta forma, a velocidade de formação do monóxido e dióxido de carbono, que é função da concentração do oxigênio, diminui, mostrando um aumento mais suave nos perfis de CO e CO₂ (Figuras 4.8 e 4.9). A taxa de consumo de carbono também é um pouco menor neste caso, analogamente ao que acontece com o CO e CO₂.

Na Figura 4.5, nota-se que o perfil de concentração de água na fase emulsão atinge um ponto de máximo, e a partir daí, ele decresce. Isto é possível pois a concentração mássica de hidrogênio cai muito rapidamente, e quando o teor de H fica baixo, a velocidade da reação fica pequena, e a taxa de transferência da água da fase emulsão para a fase bolha começa a superar a taxa de reação química.

Efeito da oxidação heterogênea do CO

O consumo do monóxido de carbono, que está sendo considerado aqui, ocorre na fase emulsão. Esta reação afeta de maneira mais significativa os perfis de concentração do CO e CO₂.

O monóxido de carbono é formado a partir da oxidação do coque mas também é consumido para produzir CO₂. Quando a taxa de formação do CO é maior que a de consumo; o que corresponde ao início do reator, onde as concentrações de oxigênio e coque são elevadas e a de CO é baixa; o perfil de monóxido de carbono é ascendente nas fases bolha e emulsão, como pode ser visto na Figura 4.10.

Ao longo do reator, a concentração dos reagentes O₂ e coque vai ficando cada vez menor e portanto, a formação de CO fica cada vez menos significativa. Desta forma, a quantidade de CO que flui da fase emulsão para a fase bolha, por transferência de massa, supera a quantidade de CO formada por reação química. O perfil de CO na fase emulsão fica então descendente, enquanto que nas bolhas, a concentração ainda cresce, até atingir um ponto onde a concentração nas duas fases se iguala. A partir daí, os perfis nas duas fases são decrescentes. A concentração na emulsão fica menor que na fase bolha, pois as reações são heterogêneas e a taxa de consumo do CO por oxidação fica maior que a de produção por oxidação do coque.

O dióxido de carbono é proveniente das reações de oxidação do coque e do monóxido de carbono. Conforme a Figura 4.11, sua concentração na fase emulsão (onde estão ocorrendo

as reações) é sempre maior que na fase bolha. No final do reator as concentrações nas duas fases praticamente se igualam, pois o consumo dos reagentes torna as taxas de reação menores e o termo de transferência de massa entre as fases fica sendo mais significativo no balanço de massa.

Os perfis de concentração de oxigênio não mudam muito quando se inclui a taxa de oxidação heterogênea do CO, como pode ser visto na Figura 4.12. A concentração de O₂ diminui mais rapidamente, principalmente na fase emulsão, onde está ocorrendo a reação química. Este efeito é mais significativo no final do reator, pois no início dele, a velocidade de combustão do CO é baixa, consumindo menos oxigênio.

O consumo de carbono e hidrogênio também não sofre muita alteração, sendo um pouco menos acentuado quando se adiciona a reação de oxidação heterogênea do CO, pois nesta situação, a concentração do reagente oxigênio é menor (Figuras 4.13 e 4.14 respectivamente).

Efeito da oxidação homogênea do CO

A reação de oxidação homogênea do monóxido de carbono ocorre na fase gasosa da emulsão e nas bolhas de ar. Quando se considera também esta reação, nota-se que a queda de concentração de oxigênio é um pouco maior, como pode ser visto na Figura 4.15.

A concentração de O₂ na fase emulsão diminui, pois acrescenta-se um termo que representa o consumo deste reagente através da oxidação homogênea do CO na equação de balanço de massa.

Como foi visto anteriormente, o termo $r_{T_{O_2}}$, que corresponde a quantidade de O₂ gasto através das reações químicas, é composto por 4 termos. O primeiro representa o consumo pela oxidação do carbono, o segundo, pela oxidação do hidrogênio, e o terceiro e quarto correspondem ao oxigênio consumido através da oxidação heterogênea e homogênea do CO, respectivamente.

Uma análise quantitativa de cada um destes termos mostrou que os dois primeiros são os responsáveis pela maior parte do oxigênio consumido. Esta análise foi feita a uma altura do reator onde as concentrações de monóxido de carbono eram máximas, favorecendo portanto as taxas de reação homogênea e heterogênea do CO.

O oxigênio gasto na oxidação do coque, que corresponde à soma dos dois primeiros termos, representa cerca de 94% do consumo total. Devido a isso, os perfis de concentração de oxigênio na fase emulsão não variam de forma significativa quando a oxidação homogênea ou heterogênea do CO é considerada.

No entanto, a inclusão destas duas cinéticas na modelagem do regenerador é importante porque, têm grande influência nos perfis de concentração dos produtos de reação CO e CO₂. Além disso, a análise descrita acima foi feita a uma temperatura média do reator, pois os efeitos térmicos não são ainda considerados. Quando as equações de balanço de

energia são incluídas, a oxidação do monóxido de carbono fica sendo responsável também pela geração de calor, que aumenta a temperatura do leito e conseqüentemente favorece as taxas de reação química. A própria oxidação homogênea do CO aumenta de maneira significativa acima de 1300 F.

O consumo de oxigênio a partir da oxidação heterogênea do CO é menor que a partir da homogênea, pois além da expressão cinética favorecer a segunda reação, o volume de gás no leito é maior que a massa de catalisador presente.

Através do gráfico 4.15, nota-se que, na fase das bolhas, o teor de oxigênio também diminui mais rapidamente. Além do fluxo deste reagente entre as duas fases ser mais acelerado, uma vez que a concentração de O₂ na emulsão sofre uma queda maior, existe também a reação nas bolhas que colabora no consumo do oxigênio. Entretanto, observa-se que este perfil não varia de forma significativa. Uma análise similar àquela feita para a fase emulsão foi realizada. Neste caso, no entanto, avaliou-se quantitativamente os termos de transferência de massa e taxa de reação na equação de balanço de massa do oxigênio na fase bolha. Notou-se que mesmo na região onde a concentração de monóxido de carbono é máxima, o termo de reação química homogênea é bem menor que o de transferência de massa (cerca de 30 vezes), mostrando porque o perfil de concentração de O₂ nas bolhas não difere muito daquele obtido quando não se considerava esta reação.

Como pode ser visto na Figura 4.16, a oxidação homogênea do CO consome o monóxido de carbono quase que totalmente. Sua concentração é considerada nula no ar alimentado, aumenta um pouco no início do reator devido à oxidação do coque, e a partir daí diminui. O aumento da concentração de CO na bolha logo no início do reator vem do transporte de CO da emulsão para a bolha. Uma análise feita nos termos de consumo de CO na bolha e CO transferido da emulsão para a bolha, mostra que eles têm a mesma ordem de grandeza ao longo de todo leito, de forma que quase não existe variação de concentração deste componente na região diluída.

Analogamente ao que acontece no caso da adição da taxa de oxidação heterogênea do CO, a formação de CO₂ aumenta (Figura 4.17), e o consumo de carbono e hidrogênio é menor, devido a inclusão de mais uma reação de combustão (Figuras 4.18 e 4.19 respectivamente).

A Figura 4.20 mostra os perfis de concentração dos quatro componentes em fase gasosa. Esta concentração representa uma média, baseada nas frações volumétricas das fases bolha e emulsão.

Faltsi-Saravelou e Vasalos (1991) simulam um regenerador de partículas de catalisador de leito fluidizado. Os perfis de concentrações de reagentes e produtos por eles obtidos é similar aos mostrados aqui. Ambos os casos acusam a presença de apenas traços de CO, comportamento somente obtido quando se considera as reações de combustão homogênea e heterogênea do CO.

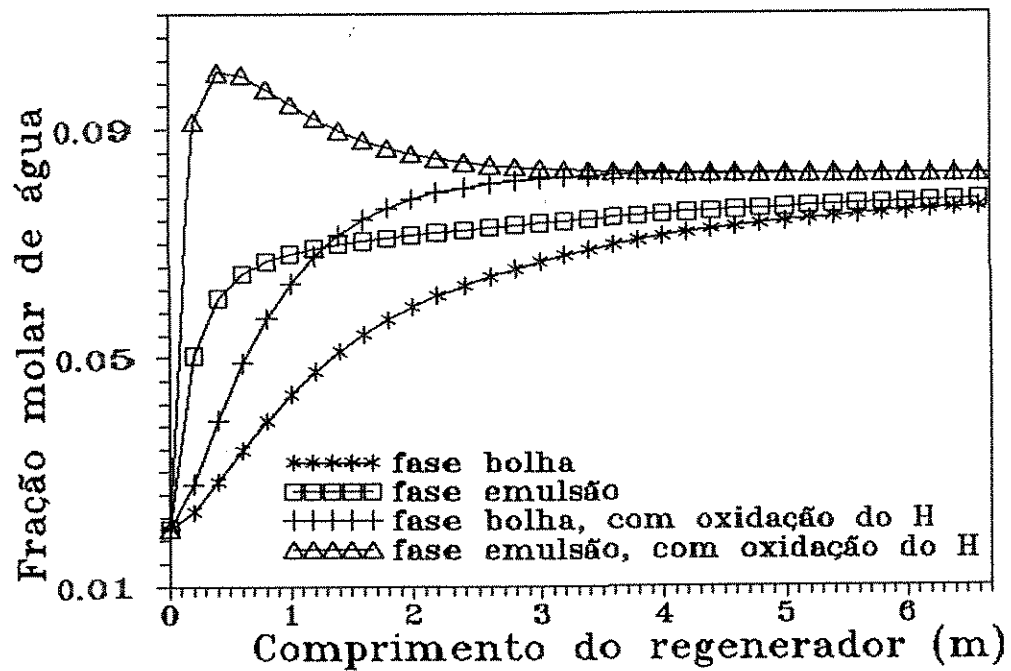


Figura 4.5: Efeito da cinética de oxidação do H no perfil de H_2O

A Figura 4.21 mostra o perfil da fração molar média do oxigênio obtido do modelo de duas regiões e do modelo *grid* considerando temperatura do leito de 930 K (Maciel Filho e Lona Batista, 1994e). Observa-se que as taxas de reação são mais rápidas quando o modelo *grid* proposto é utilizado, o que concorda com observações de literatura de que os jatos promovem maior eficiência de contato gás-sólido.

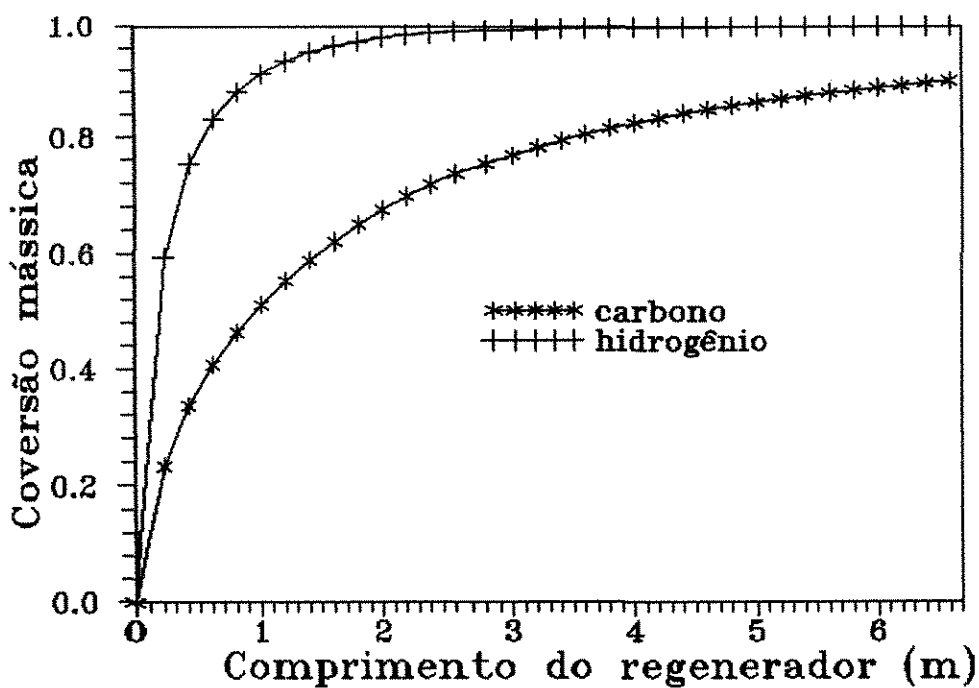
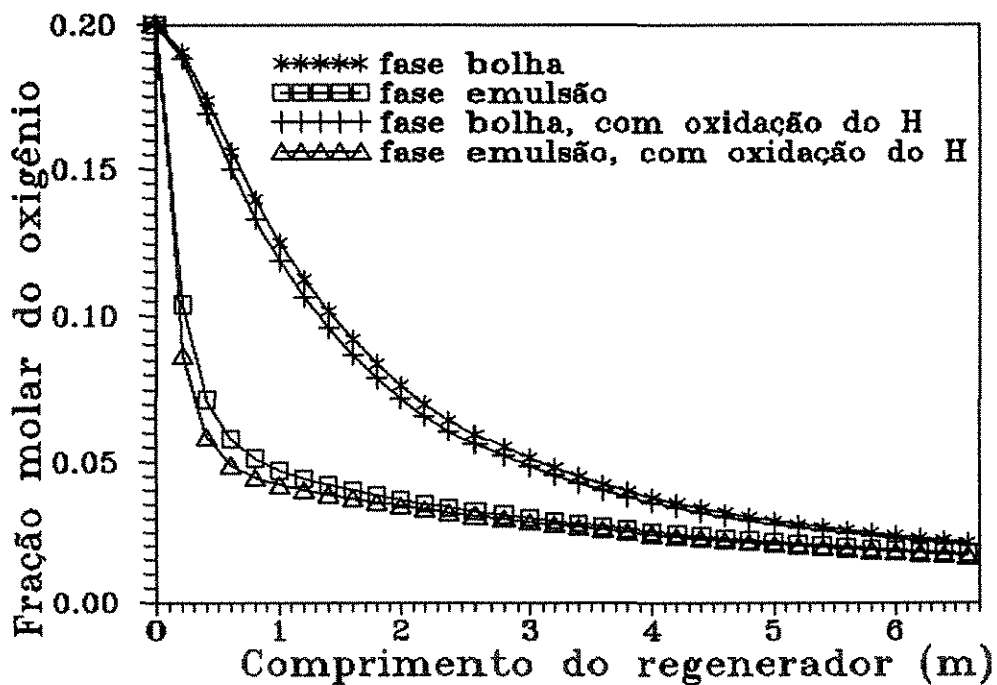


Figura 4.6: Perfil de conversão C e H quando a cinética de formação da água é considerada

Figura 4.7: Efeito da cinética de oxidação do H no perfil de O_2

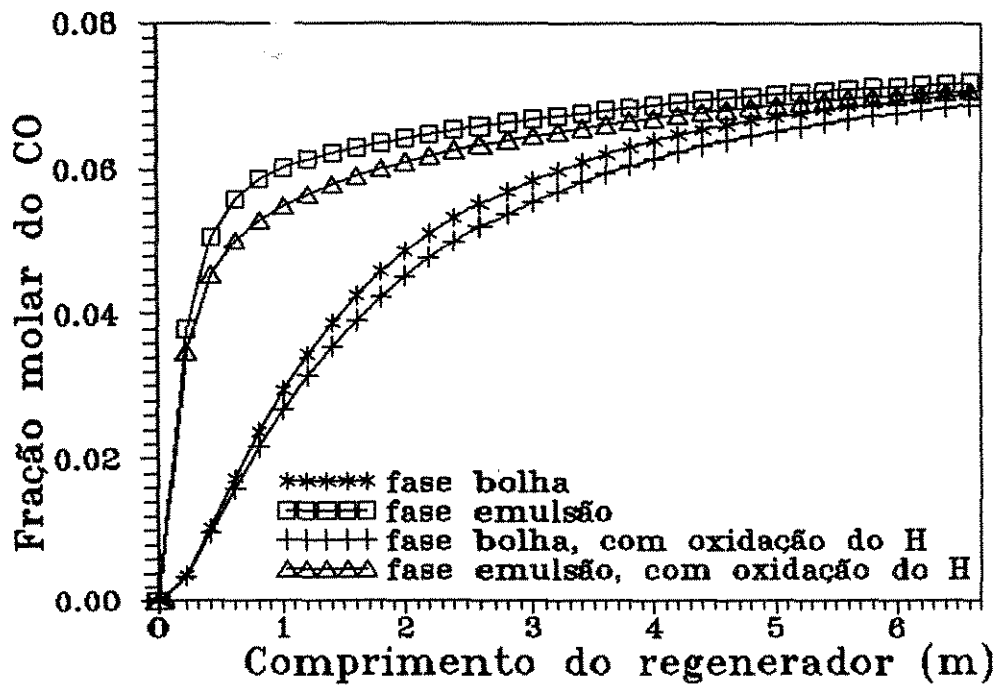
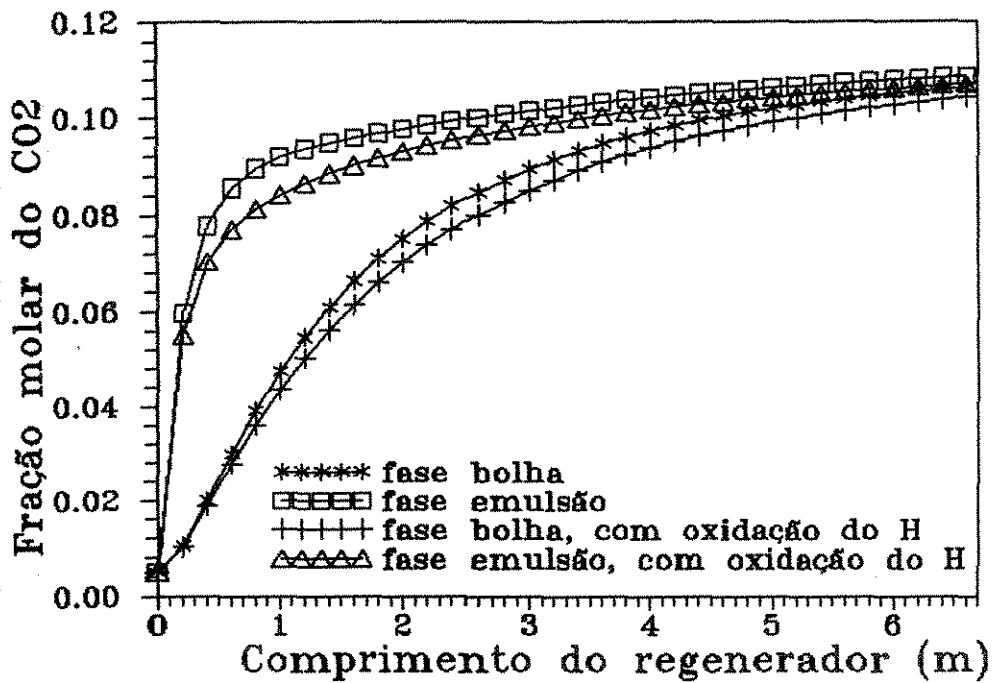


Figura 4.8: Perfil da fração molar de CO. Efeito da cinética de oxidação do H

Figura 4.9: Perfil da fração molar de CO₂. Efeito da cinética de oxidação do H

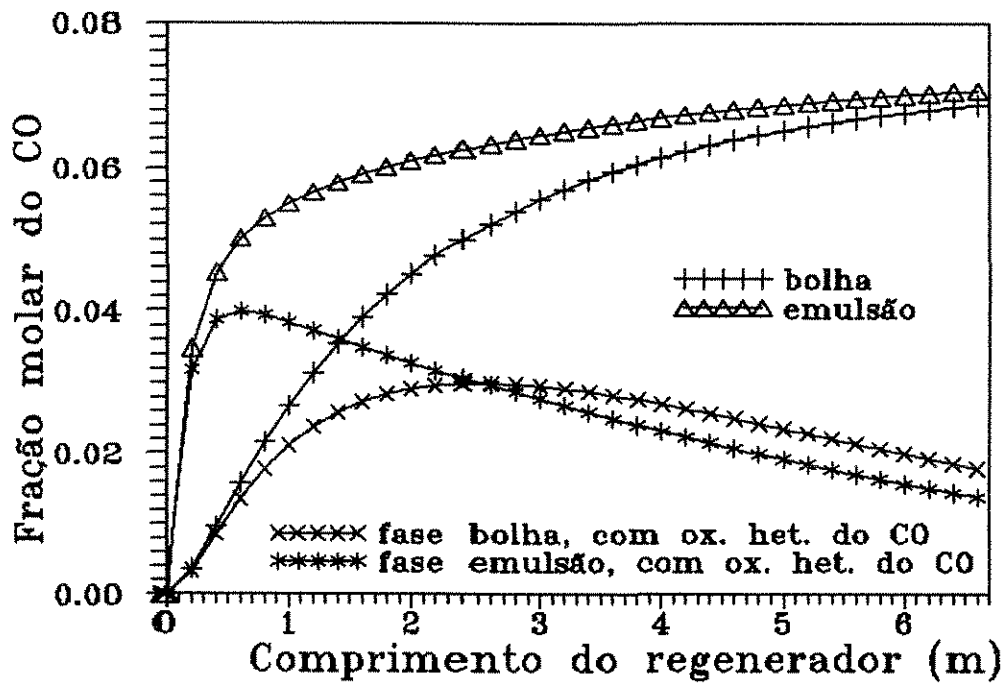


Figura 4.10: Efeito da cinética de oxidação heterogênea do CO no perfil de monóxido de carbono

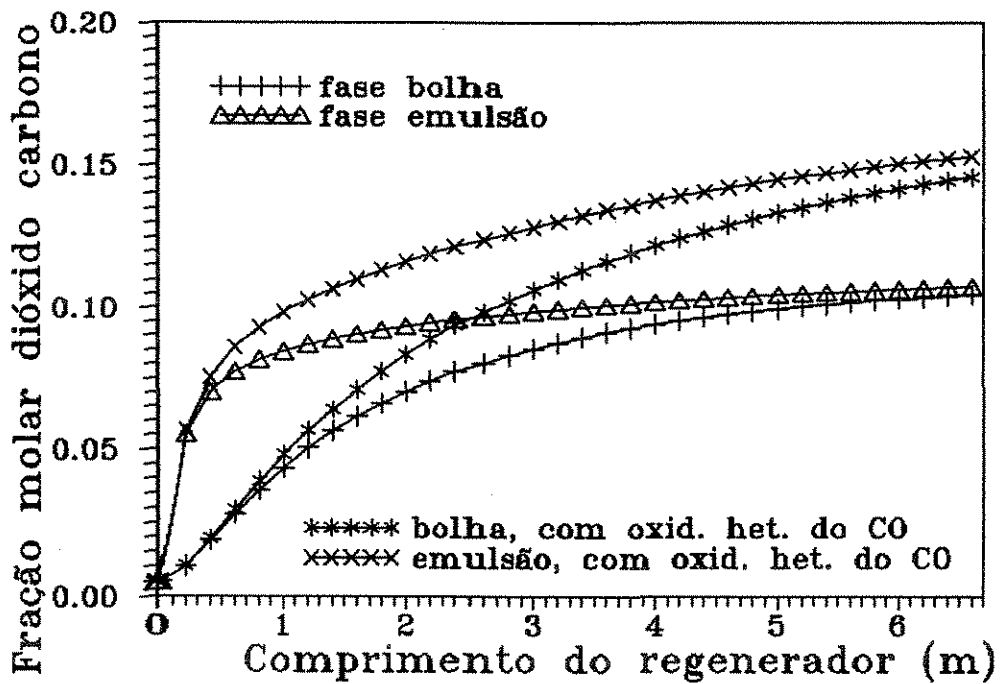


Figura 4.11: Efeito da cinética de oxidação heterogênea do CO no perfil de CO₂

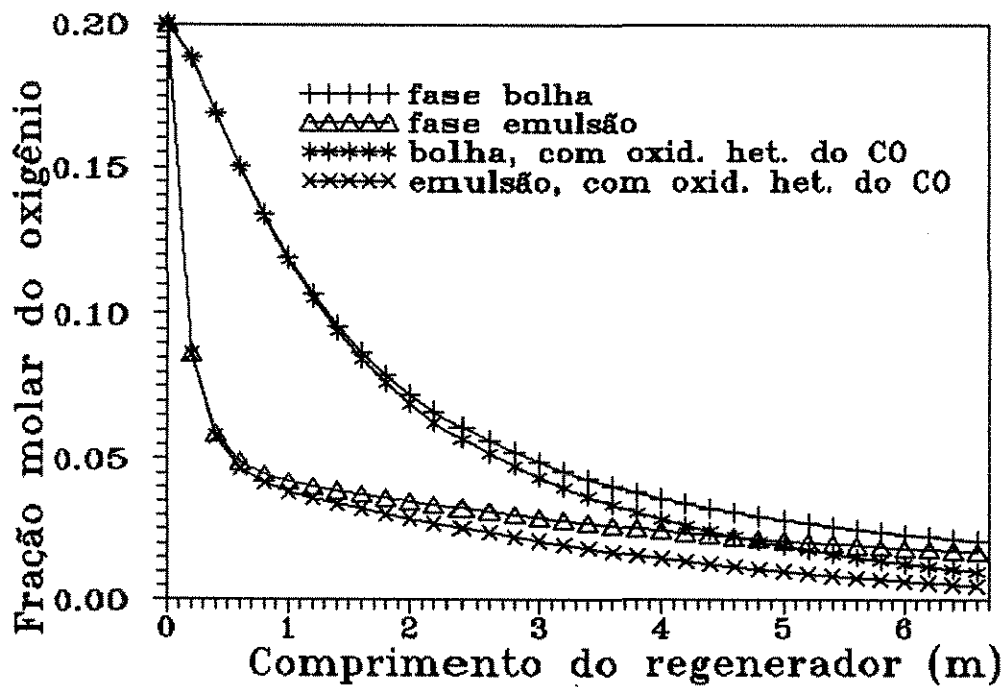
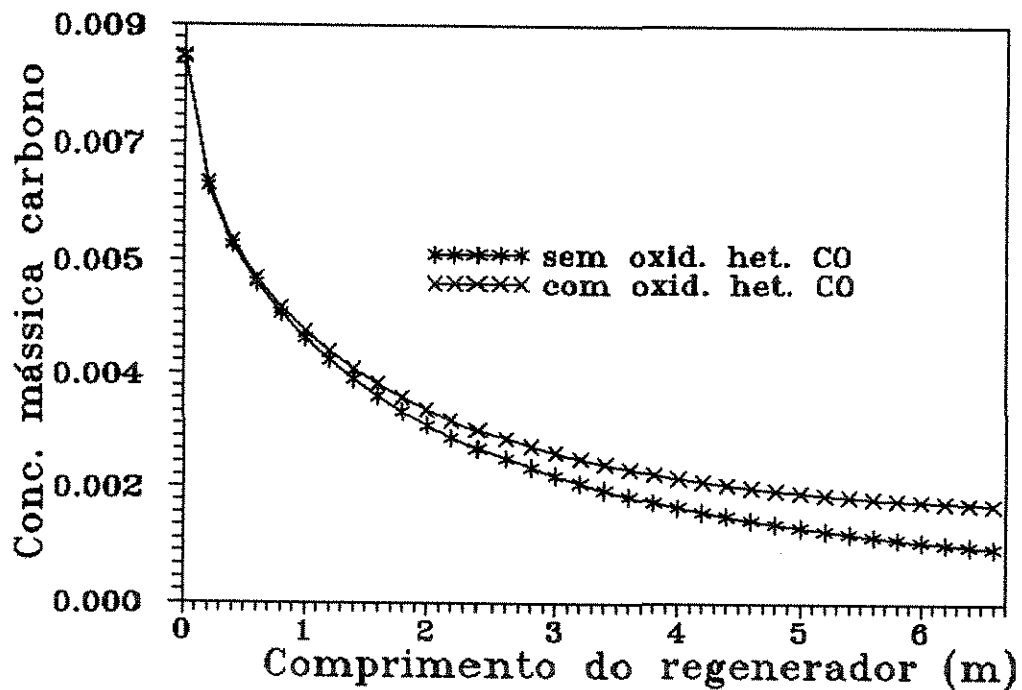
Figura 4.12: Efeito da cinética de oxidação heterogênea do CO no perfil de O_2 

Figura 4.13: Efeito da cinética de oxidação heterogênea do CO no perfil de concentração de carbono

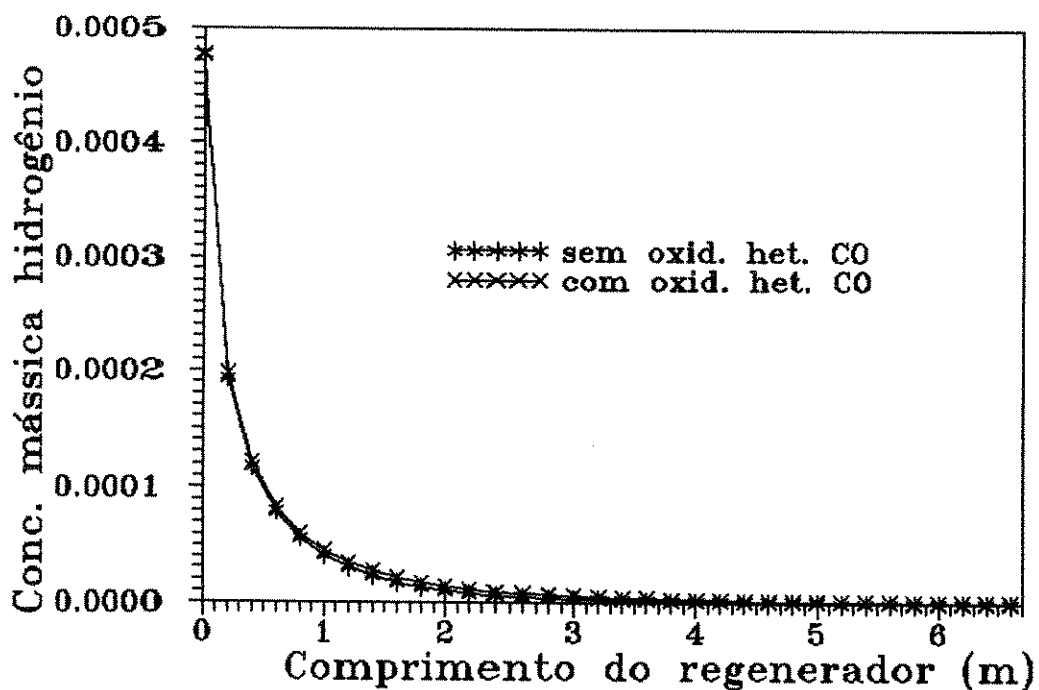
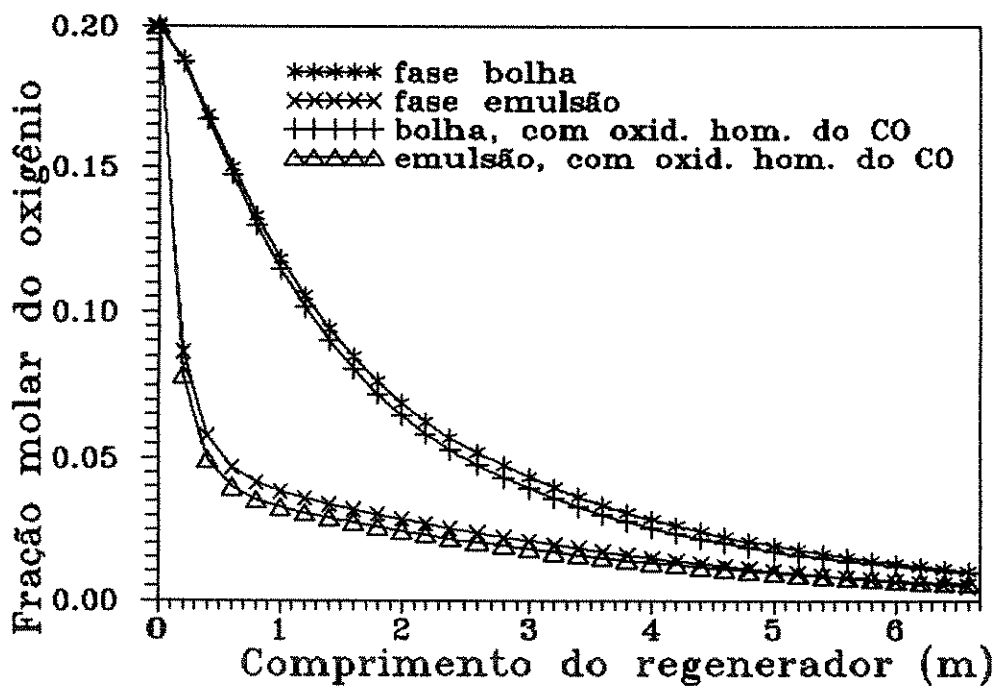


Figura 4.14: Efeito da cinética de oxidação heterogênea do CO no perfil de hidrogênio

Figura 4.15: Efeito da cinética de oxidação homogênea do CO no perfil de O₂

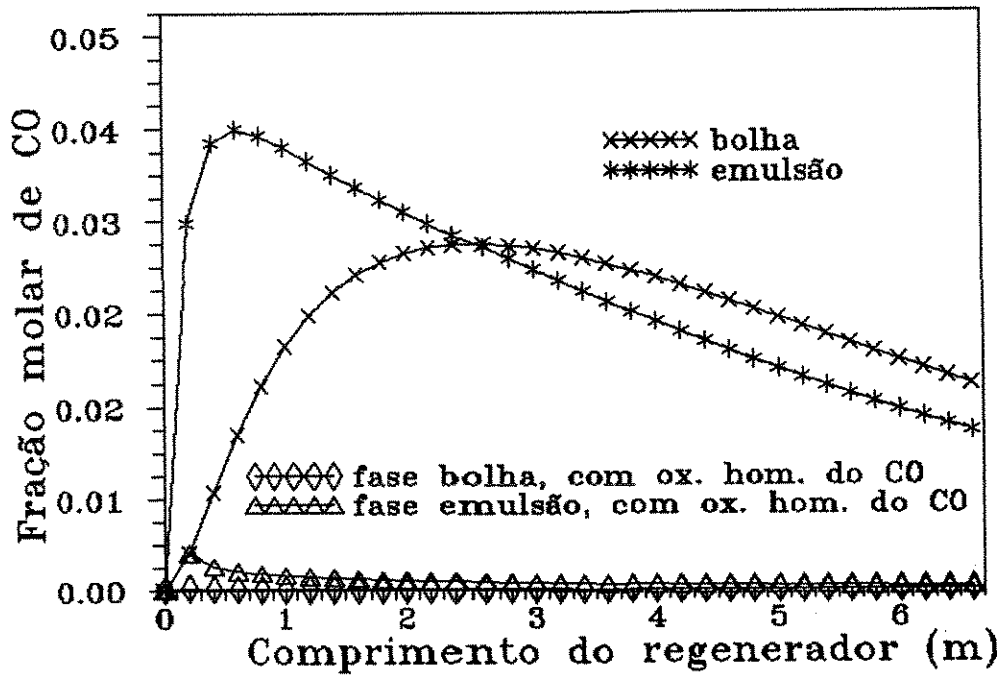


Figura 4.16: Efeito da cinética de oxidação homogênea do CO no perfil de monóxido de carbono

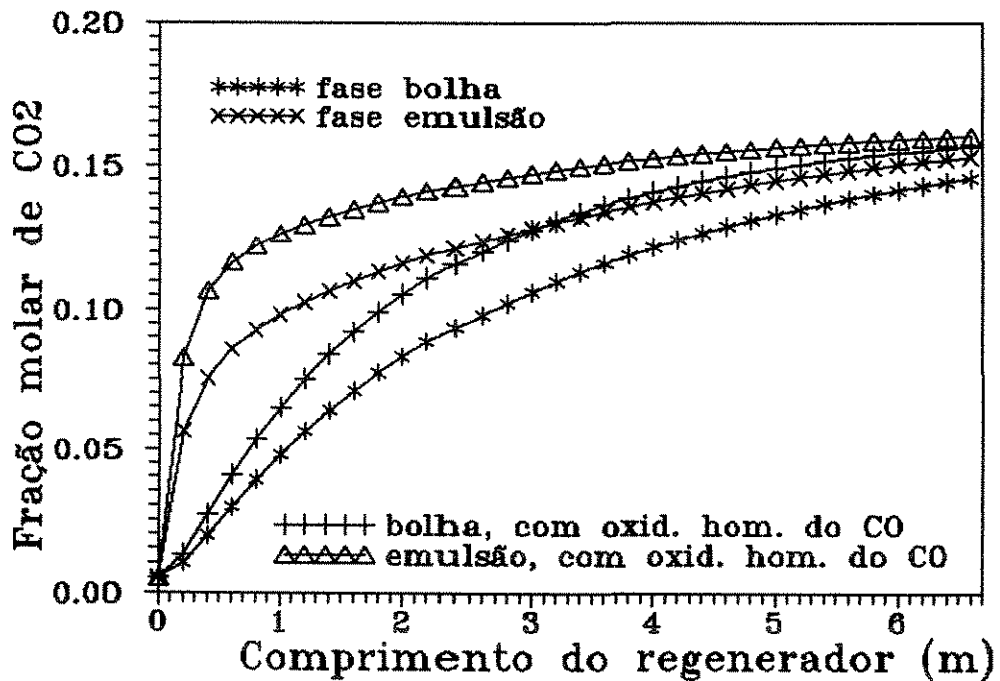


Figura 4.17: Efeito da cinética de oxidação homogênea do CO no perfil de CO₂

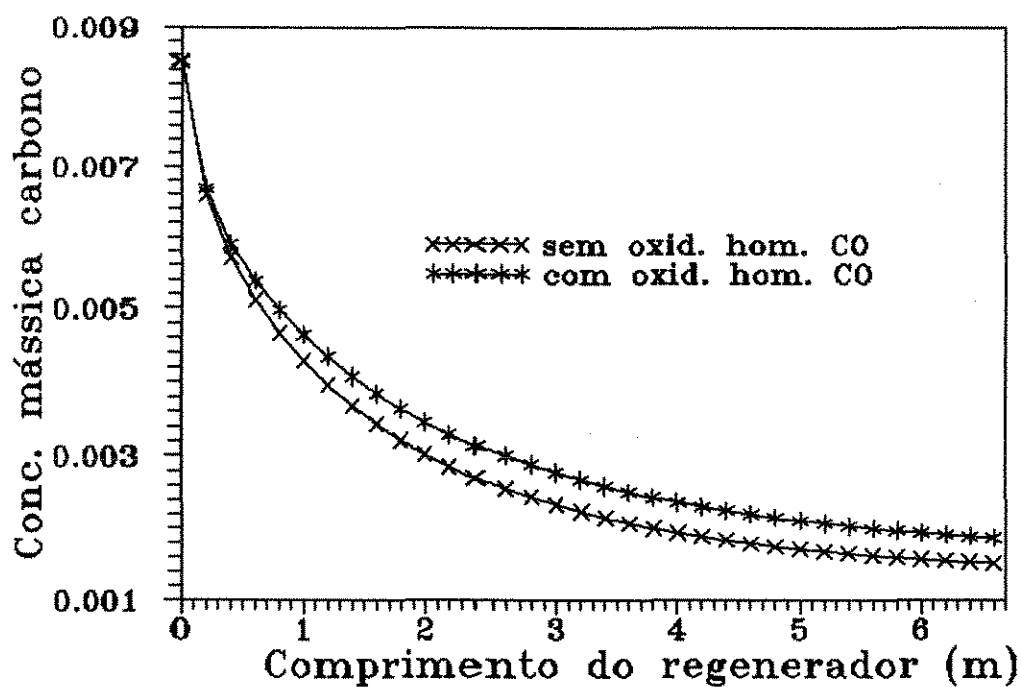


Figura 4.18: Perfil de concentração de carbono. Efeito da oxidação homogênea do CO

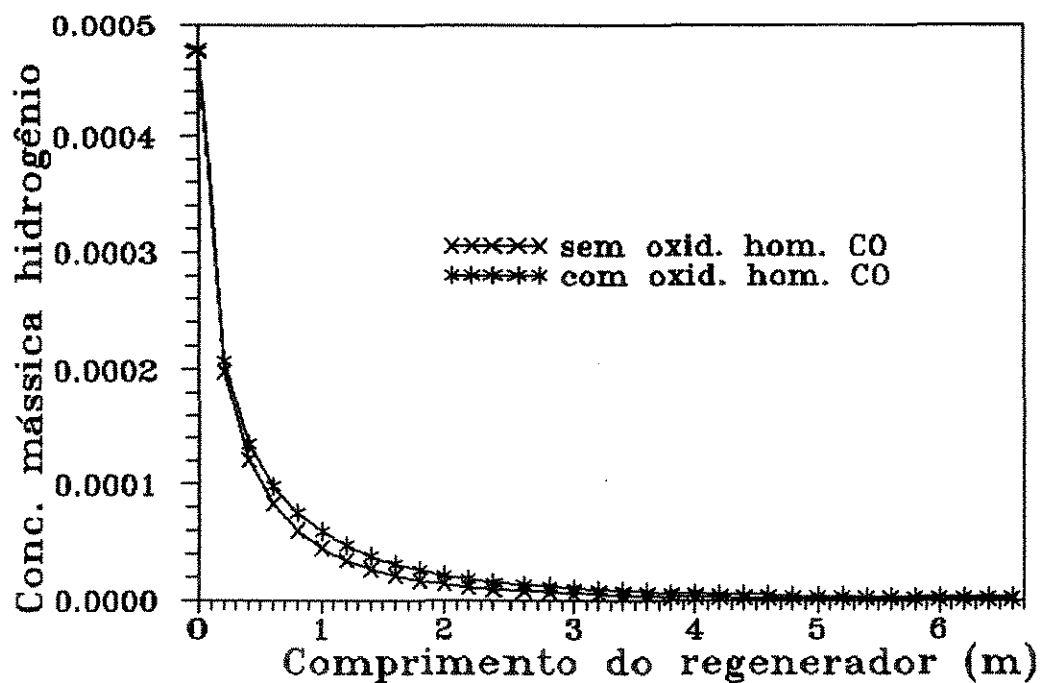


Figura 4.19: Perfil de concentração de hidrogênio. Efeito da oxidação homogênea do CO

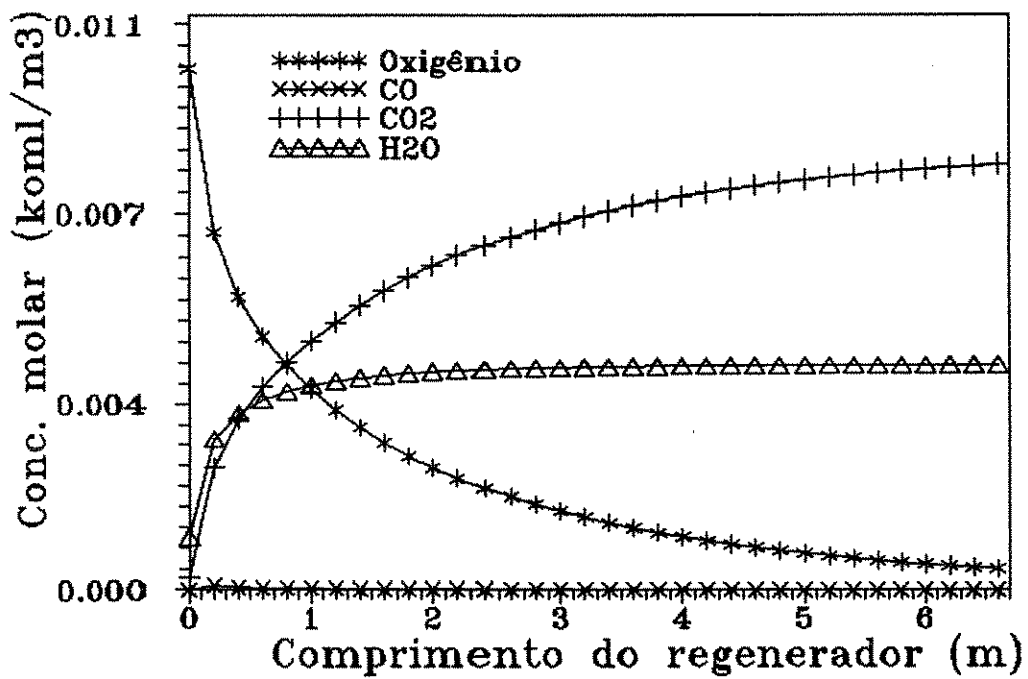


Figura 4.20: Perfil de concentração molar média dos gases

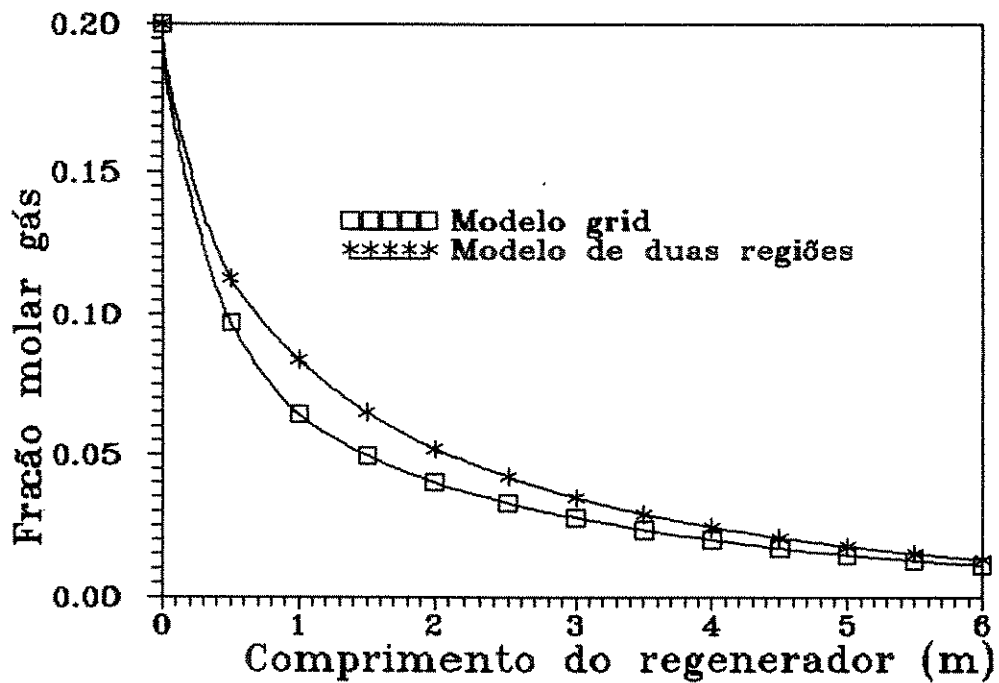


Figura 4.21: Efeito do modelo usado na concentração de O₂

4.5 Balanço de energia

No processo de recuperação de partículas de catalisador, o aumento de temperatura do leito é significativo e portanto, a modelagem de um regenerador deve incluir um balanço térmico além do balanço de massa. Isto complica a solução do problema, talvez por isso na literatura, existam muitos modelos desenvolvidos que consideram reator isotérmico. Isto pode ser adequado para muitos sistemas onde os efeitos de temperatura são pequenos, mas esta aproximação certamente não é adequada para o processo de regeneração de catalisador.

Dentre os modelos da literatura que utilizam balanço de energia para simular um reator de leito fluidizado, vale a pena mencionar o de Floarea e Straja (1989). Como já foi mostrado na revisão bibliográfica do capítulo 2, neste trabalho divide-se o leito em uma região densa (composta por bolhas e emulsão) e uma região de jatos (composta por uma fase jato e uma fase *grid* subdividida em três zonas, de acordo com o grau de agitação das partículas).

Neste modelo, o balanço térmico é aplicado às três zonas da fase *grid*, e às fases jato, bolha e emulsão. As equações de balanço de energia geradas no modelo são:

- Fase Jato

$$C_{p_{gas}}Q \frac{dT_j}{dx} + k_{T_j}a_j A(T_j - T - g1) = 0, \quad 0 < x < H_{g1} \quad (4.7)$$

$$C_{p_{gas}}Q \frac{dT_j}{dx} + k_{T_j}a_j A(T_j - T - g2) = 0, \quad H_{g1} < x < H_{g2} \quad (4.8)$$

$$C_{p_{gas}}Q \frac{dT_j}{dx} + k_{T_j}a_j A(T_j - T - g3) = 0, \quad H_{g2} < x < H_j \quad (4.9)$$

- Fase Bolha

$$C_{p_{gas}}\beta Q \frac{dT_b}{dx} + k_{T_b}a_b A(T_b - T_d) = 0, \quad H_j < x < H \quad (4.10)$$

- Fase Densa

$$\begin{aligned} & C_{p_{gas}}(1 - \beta)Q[T_d - T_j(H_j)] + k_{T_b}a_b A \int_{H_j}^H (T_d - T_b)dx + \\ & C_{p_{cat}}D_{cat}(1 - \mu_3)(T_d - T_{g3}) + K_{ext,d}A_{ext,d}(T_d - T_{ext,d}) - \\ & Hmf(1 - H_j/H)A(1 - E_d)\rho_{cat}k(T_d)y_d(-\Delta H) = 0 \end{aligned} \quad (4.11)$$

- Zonas Grids

- zona morta

$$k_{T_j} a_j A \int_0^{H_{g1}} (T_{g1} - T_j) dx + (1 - \mu_1) C_{p_{cat}} D_{cat} (T_{g1} - T_{g2}) + K_{ext,g1} A_{ext,g1} (T_{g1} - T_{ext,g1}) + K_{DIST} A_{DIST} (T_{g1} - T_o) - H_{g1} / H H_{mf} A (1 - E_{g1} \rho_{cat} k(T_{g1}) y_{g1} (-\Delta H)) = 0 \quad (4.12)$$

- zona quasi morta

$$k_{T_j} a_j A \int_{H_{g1}}^{H_{g2}} (T_{g2} - T_j) dx + (1 - \mu_1) C_{p_{cat}} D_{cat} (T_{g2} - T_{g1}) + (1 - \mu_2) C_{p_{cat}} D_{cat} (T_{g2} - T_{g3}) + K_{ext,g2} A_{ext,g2} (T_{g2} - T_{ext,g2}) - H_{mf} (H_{g2} - H_{g1}) / H A (1 - E_{g2} \rho_{cat} k(T_{g2}) y_{g2} (-\Delta H)) = 0 \quad (4.13)$$

- zona de mistura intermitente

$$k_{T_j} a_j A \int_{H_{g2}}^{H_j} (T_{g3} - T_j) dx + (1 - \mu_2) C_{p_{cat}} D_{cat} (T_{g3} - T_{g2}) + (1 - \mu_3) C_{p_{cat}} D_{cat} (T_{g3} - T_d) + K_{ext,g3} A_{ext,g3} (T_{g3} - T_{ext,g3}) - H_{mf} (H_j - H_{g2}) / H A (1 - E_{g3} \rho_{cat} k(T_{g3}) y_{g3} (-\Delta H)) = 0 \quad (4.14)$$

onde:

A = área de secção transversal

D = taxa de fluxo mássico [Kg/s]

H = altura [m]

k = constante cinética [Kg gás/Kg catalisador]

k_{T_j} = coeficiente de transferência de calor do jato [$W/(m^2 s)$]

k_{T_b} = coeficiente de transferência de calor da bolha [$W/(m^2 s)$]

K_{DIST} = coeficiente de transferência de calor global através do distribuidor [$W/(m^2 K)$]

K_{ext} = coeficiente de transferência de calor global com o exterior [$W/(m^2 K)$]

T = temperatura [K]

x = coordenada axial [m]

y = fração de peso [Kg/Kg]

α = fração volumétrica da nuvem

β = razão do fluxo de gás na bolha pelo fluxo de gás total

μ = parâmetro do modelo que expressa o grau de agitação das partículas

E = fração volumétrica da fase densa e zona *grid*

Os índices:

b = bolha

d = densa

g1, g2, g3 referem-se à zona morta, quasi morta e de mistura intermitente respectivamente

j = fase jato

mf = mínima fluidização

o = alimentação

Os últimos termos do lado esquerdo das equações (4.11), (4.12), (4.13) e (4.14) correspondem ao calor gerado através da reação química.

Nota-se através das equações acima, que além dos parâmetros de transferência de massa, existem os parâmetros de transferência de calor entre as fases, entre o leito e o distribuidor, e entre o leito e o exterior que devem ser determinados a partir de correlações.

Como já foi visto na secção 4.2, a determinação de todos estes termos é uma tarefa difícil, podendo gerar imprecisão no modelo, frente à incerteza das correlações utilizadas para representar estes coeficientes.

Além do trabalho de Florea e Straja (1989) existem na literatura outros modelos que utilizam o balanço térmico na simulação de reatores de leito fluidizado. Os modelos de Liang (1989), Lasa e Grace (1979), Errazu *et al.* (1979) utilizam em comum a consideração de que o leito seja perfeitamente agitado sob o ponto de vista térmico. Desta forma, não existem diferenças de temperatura entre as fases densa e diluída e entre o gás e o sólido. Segundo eles, o gradiente de temperatura entre as fases pode ser negligenciado em vista da alta capacidade calorífica da fase emulsão.

Apesar do modelo térmico de Florea e Straja (1989) parecer ser mais completo que os de Liang (1989), Lasa e Grace (1979) e Errazu *et al.* (1979), devido aos vários fenômenos de transferência de calor que considera, ele pode se tornar mais impreciso que os demais frente às dificuldades encontradas na determinação dos coeficientes de transferência de calor.

Em vista disso, neste trabalho foi adotado um modelo CSTR sob o ponto de vista térmico na modelagem do regenerador de leito fluidizado. Ao modelo de duas regiões apresentado no capítulo 3, algumas hipóteses são então adicionadas:

a) Reações heterogêneas de oxidação do carbono, hidrogênio e monóxido de carbono ocorrem na região particulada da fase emulsão, enquanto reações homogêneas de oxidação do monóxido de carbono ocorrem nas fase bolha e região gasosa da fase emulsão.

b) O reator de leito fluidizado é considerado adiabático. Um modelo CSTR pseudo homogêneo é utilizado para descrever o comportamento térmico.

As equações de balanço de massa e energia para a região densa podem ser reescritas para levar em consideração estas duas novas hipóteses:

componente gasoso i:

balanço na fase bolha

$$\frac{dC_{B,i}}{dx} = -\frac{K_{be}}{U_B}(C_{B,i} - C_{E,i}) + \frac{\sum_k K_{B_k}}{U_B} \quad (4.15)$$

A equação (4.15) é genérica, e o termo $\sum_k K_{B_k}$ corresponde ao somatório de todas as reações químicas que ocorrem na fase bolha. No caso de processo de regeneração do coque, este termo equivale à reação de oxidação homogênea do monóxido de carbono.

O índice i refere-se ao componente gasoso. Quando está sendo feito o balanço de massa da água, o termo $\sum_k K_{B_k}$ vale zero. Para os outros três componentes gasosos tem-se, baseado na equação (R3):

$$\begin{aligned} i = O_2, \quad \sum_k K_{B_k} &= -0.5 \times r_3 \\ i = CO, \quad \sum_k K_{B_k} &= -1.0 \times r_3 \\ i = CO_2, \quad \sum_k K_{B_k} &= 1.0 \times r_3 \end{aligned}$$

balanço na fase emulsão

$$\sum_k K_{E_k} = \frac{F_E R}{P}(T_0 C_{0,i} - T_D C_{E,i}) + \frac{F_B K_{be} R T_D}{U_B P} \int_0^H (C_{B,i} - C_{E,i}) dx \quad (4.16)$$

O termo $\sum_k K_{E_k}$ representa o somatório das reações que ocorrem na fase emulsão responsáveis pela variação na concentração dos componentes gasosos. Este termo equivale ao termo r_{T_i} apresentado anteriormente.

componente sólido:

balanço de carbono

$$Q_s(Cc_0 - Cc_E) = K_E P M_{car} \quad (4.17)$$

balanço de hidrogênio

$$Q_s(Ch_0 - Ch_E) = K_E P M_{hid} \quad (4.18)$$

balanço térmico:

$$Q_g C_{p_g}(T - T_{0,g}) + Q_s C_{p_s}(T - T_{0,s}) = \sum_k (-\Delta H_{R,k}) K_{E,k} \quad (4.19)$$

onde:

K_B = grupo que representa a taxa da reação na fase bolha [Kmol/m³ s]

K_E = grupo que representa a taxa da reação na fase emulsão [Kmol/s]

Q_g = fluxo mássico do gás [kg/s]

Q_s = fluxo mássico do sólido [kg/s]

T = temperatura do leito catalítico [K]

$T_{0,s}$ = temperatura do catalisador que entra no regenerador [K]

$T_{0,g}$ = temperatura do gás que entra no regenerador [K]

C_{p_g} = calor específico do gás [KJ/Kg K]

C_{p_s} = calor específico do catalisador [KJ/Kg K]

$\Delta H_{R,k}$ = calor de reação gerado pela reação k [KJ/Kmol]

As expressões utilizadas para a determinação do calor de reação e do calor específico do gás e sólido encontram-se no apêndice B.

O primeiro termo da equação de balanço de energia representa a diferença de calor do gás entre a entrada e saída do reator, e o segundo termo representa a diferença de calor do sólido, com relação à temperatura do leito e do catalisador na entrada. Nota-se, que como considera-se modelo pseudo-homogêneo, a temperatura do gás e sólido à saída do equipamento é a mesma.

Na solução deste sistema de equações, como será visto na secção 4.5.1, todas equações são resolvidas a cada incremento, uma vez que utiliza-se o método numérico de Runge-Kutta para integrar as equações diferenciais.

Quando adota-se este procedimento, força-se a igualdade da temperatura do gás e sólido logo no final do primeiro incremento de integração. Apesar de observação em literatura de que a temperatura do gás fique igual a do sólido logo nos primeiros centímetros do reator, esta aproximação pode tornar o modelo impreciso, principalmente no caso de se trabalhar com passo de integração da Runge-Kutta muito pequeno.

Quando é utilizado o modelo *grid* proposto, apresentado no capítulo 3, não existe este tipo de preocupação. Nele, a temperatura do gás é a mesma da do sólido no final da altura de penetração dos jatos. Esta altura é bastante maior que a de um incremento de integração e, além disso, a igualdade na temperatura do catalisador e gás na região de mistura perfeita corresponde a uma hipótese do modelo.

Quando se utiliza o modelo *grid* proposto, assume-se que na região perfeitamente agitada estejam ocorrendo as reações de oxidação heterogênea do carbono, hidrogênio e monóxido

de carbono e a reação de oxidação homogênea do CO. Considera-se também um modelo CSTR pseudo-homogêneo sob o ponto de vista térmico nesta região.

As equações de balanço de massa e energia para as várias regiões do reator podem ser expressas por:

- Zona morta ($0 \leq x \leq h_{zm}$)
Concentrações e temperaturas não variam.
- Zona de mistura perfeita ($h_{zm} < x \leq h_j$)
componente gasoso i

$$\frac{F_t R}{P} (T_{ZM} C_{ZM,i} - T_{ZMP} C_{ZMP,i}) = \sum_k K_{ZMPk} \quad (4.20)$$

componente sólido

balanço carbono

$$Q_s (C_{CZM} - C_{CZMP}) = K_{ZMP} P M_{car} \quad (4.21)$$

balanço hidrogênio

$$Q_s (C_{hZM} - C_{hZMP}) = K_{ZMP} P M_{hid} \quad (4.22)$$

balanço térmico

$$Q_g C_{Pg} (T_{ZMP} - T_{ZM,g}) + Q_s C_{Ps} (T_{ZMP} - T_{ZM,s}) = \sum_k (-\Delta H_{R,k}) K_{ZMPk} \quad (4.23)$$

- Região de bolhas ($h_j < x \leq H$)

As equações de balanço de massa, para as fases bolha e emulsão, são as mesmas apresentadas anteriormente (eq 4.15, 4.16, 4.17, 4.18), alterando-se a temperatura e concentração de entrada do reator pela temperatura e concentração da zona de mistura perfeita, e o limite inferior da integral da equação (4.16) de 0 para h_j .

balanço térmico:

$$(Q_g C_{Pg} + Q_s C_{Ps}) (T_D - T_{ZMP}) = \sum_k (-\Delta H_{R,k}) K_{Dk} \quad (4.24)$$

onde:

F_t = fluxo molar total do gás [kmol/s]

K = grupo que representa a taxa da reação [Kmol/s]

índices:

ZM = zona morta

ZMP = zona de mistura perfeita

D = fase densa (bolha + emulsão)

Nota-se que a equação de balanço de energia para a região das bolhas fica um pouco modificada pois, quando utiliza-se o modelo *grid*, a temperatura do gás e sólido é a mesma no início da região das bolhas.

4.5.1 Solução do modelo *grid* proposto considerando os efeitos térmicos

Na resolução do modelo *grid*, dois métodos de solução das equações de balanço são empregados, dependendo da região do reator (região dos jatos ou das bolhas).

As concentrações dos reagentes e produtos ficam inalteradas na região da zona morta, assim como a temperatura, pois considera-se que não exista reação química nesta região.

Quando a zona de mistura perfeita está sendo simulada, as equações (4.20), (4.21), (4.22) e (4.23), devem ser resolvidas simultaneamente. Nota-se que estas equações estão intimamente ligadas, pois o termo de taxa de reação química, presente nas 4 equações de balanço, é função da temperatura e da concentração dos componentes. Desta forma, lança-se mão de um procedimento iterativo para determinar a temperatura de zona de mistura perfeita.

De acordo com o método de solução empregado, arbitra-se uma temperatura para a zona de mistura perfeita, que é utilizada no cálculo das concentrações dos componentes.

As equações de balanço de massa dos compostos presentes no reator estão relacionadas umas com as outras. O balanço de oxigênio é função de outros reagentes como carbono, hidrogênio e monóxido de carbono, de maneira que, necessita-se de algum método numéricos de determinação das raízes da equação para encontrar a concentração de O_2 .

Inicialmente optou-se pelo método de Newton-Rhapson, por apresentar rápida convergência, no entanto notou-se que os resultados obtidos eram ruins, pois o valor da derivada da função era grande. Este método foi substituído pelo da bissecção, que se mostrou mais preciso, embora um pouco mais lento.

Uma vez determinadas as concentrações, calcula-se a temperatura e verifica-se a convergência. Os resultados obtidos da zona de mistura perfeita correspondem aos dados de

entrada da região de bolhas.

O método de solução adotado na determinação da região das bolhas é similar ao apresentado na seção 3.4 do capítulo 3. Porém neste caso, calcula-se a cada passo interno da Runge-Kutta a temperatura do leito de forma iterativa, além das concentrações dos componentes. Todos os parâmetros do modelo também são reavaliados a cada passo interno da Runge-Kutta. Para esta região do leito também é utilizado o método da bissecção para a determinação da concentração de oxigênio da fase emulsão (Maciel Filho e Lona Batista, 1994a).

4.5.2 Análise dos resultados

O gráfico 4.22 apresenta curvas de temperatura e concentração molar dos gases presentes no regenerador em função do seu comprimento. As curvas de O_2 , CO , CO_2 e H_2O são concentrações médias, baseadas nas frações volumétricas das fases diluída e densa.

Comparando as Figuras 4.22 e 4.21 (que assume leito isotérmico com temperatura do leito igual a média obtida do modelo não isotérmico), observa-se que a fração molar do O_2 diminui de maneira mais acentuada no início do reator, quando o balanço de energia não é considerado. Isso é esperado pois, neste caso, como utiliza-se temperatura média, a temperatura inicial do reator é mais elevada, aumentando conseqüentemente as taxas de reação. Portanto, a negligência do balanço térmico na modelagem do regenerador faz com que se superestime a eficiência no início do reator, justamente na região do leito onde as concentrações de reagentes são mais elevadas, calculando-se portanto as taxas de reação utilizando uma temperatura maior que a real.

O balanço de energia influencia também nas concentrações molares de alimentação dos gases, que são diferentes nos casos isotérmicos e não isotérmicos. No início do reator, conhece-se a composição em fração molar dos gases que compõe o ar de combustão, que é convertida em concentração molar através da lei dos gases ideais. Quando se usa balanço de energia, a concentração molar é baseada na temperatura de entrada do gás, que é muito menor que a temperatura média do leito, na qual se baseia a concentração molar do modelo que utiliza apenas o balanço de massa. Desta forma, as concentrações molares de alimentação no modelo isotérmico são menores que as concentrações reais apresentadas no modelo que leva em conta os efeitos térmicos.

Como foi visto anteriormente, o modelo *grid* proposto é função do ângulo de expansão dos jatos. O gráfico 4.23 apresenta perfis de conversão mássica de carbono e hidrogênio quando todas reações químicas são consideradas e o ângulo de expansão dos jatos é 35° . Como pode ser notado, o consumo de hidrogênio é muito mais rápido que o do carbono, concordando com observações experimentais. À saída do reator, praticamente todo o hidrogênio já foi oxidado.

O gráfico 4.24 mostra o perfil de temperatura do leito quando o modelo de duas regiões, e o modelo *grid* proposto, com ângulo de expansão dos jatos de 35° , são utilizados. À entrada do regenerador dois fenômenos ocorrem: o catalisador, que está mais aquecido, cede calor para o gás e, ao mesmo tempo, existe a geração de calor através da reação química.

Devido a isso, verifica-se que a temperatura do sólido diminui de 813 para aproximadamente 780 K no início do regenerador, quando o modelo de duas regiões é utilizado. No modelo *grid* proposto, esta queda de temperatura é menor, devido à maior eficiência de contato gás-sólido, que contribui para taxas de reação mais efetivas. Em ambos os casos, a temperatura do gás aumenta de maneira bastante acentuada.

Entre as duas curvas de temperatura graficadas, a mais confiável é a obtida através do modelo *grid* proposto. Como foi dito anteriormente, a utilização de um balanço de energia pseudo-homogêneo no modelo de duas regiões, pode superestimar a transferência de calor entre as fases gasosa e particulada. Para a obtenção das Figuras 4.22, 4.23 e 4.24 utiliza-se os dados de entrada apresentados na tabela 3.4.

Dependendo das condições de operação e dimensões do equipamento, a diferença nos perfis obtidos entre os dois modelos pode diferir ainda mais. É o que é notado na Figura 4.25, que mostra perfis de temperatura obtidos do modelo de duas regiões e do modelo *grid*. No último modelo, considera-se 3 casos: ângulo de expansão dos jatos, θ , de 25° , 35° , e a não existência da zona morta. As condições de operação e dimensões do reator são apresentadas na primeira linha da tabela 4.6. Nota-se neste caso, que o modelo *grid* prediz taxas de reação muito mais elevadas no início do reator, devido à maior eficiência de contato gás-sólido promovida pelos jatos, principalmente quando a zona morta é desconsiderada ou quando tem-se um grande ângulo de expansão dos jatos, que são condições que favorecem o contato entre as fases devido ao aumento da zona de mistura perfeita.

Através das Figuras 4.24 e 4.25, nota-se também que, as maiores variações na temperatura ocorrem no início do reator. Apesar da temperatura nesta região ser menor, as taxas de reação são maiores, devido à grande quantidade de reagente.

A fim de observar o efeito do calor gerado em cada uma das reações químicas consideradas no modelo, a simulação da região *grid* foi feita em etapas. Os vários casos foram considerados:

- 1) Primeiro caso: Somente a oxidação do coque é considerada.
- 2) Segundo caso: A oxidação do hidrogênio ocorre primeiro que a do carbono.
- 3) Terceiro caso: A oxidação heterogênea do CO é incluída.
- 4) Quarto caso: A oxidação homogênea do CO é também considerada

A tabela 4.4 mostra os resultados obtidos, quando os quatro casos são usados na simulação da zona *grid*, para as condições de entrada dada pela tabela 3.4. Pode ser notado que o calor gerado devido a cada uma das reações desempenha um importante papel nos valores de concentração e temperatura, de maneira que, um modelo que utiliza cinéticas simplificadas (levando em consideração somente a oxidação do coque) pode gerar resultados errôneos. A oxidação do hidrogênio e a oxidação homogênea do CO tem bastante influência na geração de calor e aumento de temperatura do leito do reator.

Tabela 4.4: Efeito do calor gerado em cada reação na zona *grid* quando o ângulo de expansão dos jatos é de 35°

caso	O ₂ conv.(%)	Carbon conv.(%)	Temper. (K)
1	8.5	9.1	789.6
2	10.5	10.6	797.9
3	11.0	10.8	798.9
4	14.5	12.6	808.1

Quanto maior for o ângulo de expansão dos jatos, menor será a zona morta, de maneira que o efeito de cada reação será mais significativo, como pode ser visto na tabela 4.5. A situação mais favorável à reação química corresponde ao primeiro ponto da tabela 4.5 ($h_{zm} = 0$), onde não existe zona morta, e toda a região *grid* é formada pela fase de mistura perfeita.

Tabela 4.5: Efeito do ângulo de expansão dos jatos quando o caso 4 é adotado

ângulo	O ₂ conv.(%)	Carb.conv.(%)	Temp. (K)
$h_{zm} = 0$	23	19.3	826.1
35	14.5	12.6	808.1
25	11.5	10.3	802.0
15	6.8	6.2	792.4

As condições de saída da zona *grid* correspondem às condições de entrada da região de bolhas quando o modelo *grid* proposto é utilizado.

A Figura 4.26 mostra as temperaturas de saída do regenerador de leito fluidizado obtidas experimentalmente em uma planta industrial para diversas condições de operação, e as calculadas utilizando-se o novo modelo *grid* e o modelo de duas regiões sob as mesmas condições. Para o caso *grid*, considera-se novamente três casos: ângulo de expansão dos jatos igual a 35°, 25°, e a inexistência da zona morta. As condições de operação e as dimensões do equipamento são mostrados na tabela 4.6. A composição do ar de combustão à entrada do regenerador é a mesma do ar atmosférico e a altura do leito é de 4.3 m.

A tabela 4.7 apresenta os erros percentuais (razão entre o módulo da diferença entre a medida experimental e a calculada, e a medida experimental) calculados para cada uma das cinco condições de operação listadas na tabela 4.6, em cada caso considerado.

Tabela 4.6: Condições de operação e dimensões do regenerador utilizadas para fig. 4.26

ponto	Q_s	Q_g	T_g	T_s	P	Cc	n	D_s	ρ_s	N_{orif}	D	D_c
1	794.2	69.97	468	798	2.82	0.0083	1.67	82.87	1550	1449	11.89	0.01
2	882.47	60.97	468	813	2.80	0.0073	0.96	65	1453	1449	11.89	0.01
3	890.84	56.97	468	813	2.81	0.0067	0.91	65	1453	1449	11.89	0.01
4	831.99	52.80	468	813	2.82	0.0068	0.97	65	1453	1449	11.89	0.01
5	824.46	61.20	468	813	2.82	0.0078	0.83	65	1453	1449	11.89	0.01

Através da Figura 4.26 e da tabela 4.7, conclui-se que existe uma boa concordância nos resultados quando o modelo *grid* é usado, demonstrando as qualidades preditivas deste modelo.

Tabela 4.7: Erro percentual calculado para o modelo *grid* e de duas regiões

ponto	Erro $_{\theta=35^\circ}$ (%)	Erro $_{\theta=25^\circ}$ (%)	Erro $_{semZM}$ (%)	Erro $_{2reg}$ (%)
1	0.489	0.864	0.312	4.336
2	0.118	0.043	0.297	2.644
3	0.054	0.022	0.151	2.340
4	0.268	0.193	0.407	2.238
5	0.505	0.400	0.726	2.389

Apesar das temperaturas de saída calculadas pelo modelo de duas regiões serem maiores que as calculadas pelo modelo *grid*, a eficiência de contato gás-sólido no início do reator é maior quando se usa o modelo dos jatos. O comportamento das curvas de concentração são diferentes entre os dois modelos. No caso *grid*, no início do reator, existe um grande gradiente de concentração e temperatura, onde atinge-se rapidamente valores próximos às condições de saída, e, no caso do modelo de duas regiões, as variações são mais lentas, como pode ser visto na Figura 4.25.

No capítulo 3, o efeito de cada uma das reações químicas nos perfis de concentração dos componentes foi observado, para o caso de leito isotérmico. Pôde ser notado que a oxidação do CO não afetava de forma significativa os perfis de concentração de oxigênio. Entretanto, quando o balanço de energia é também considerado nas equações do modelo, a própria oxidação do CO será responsável por grande parte do calor gerado no sistema. A fig. 4.27 mostra os perfis de temperatura do leito obtidos considerando-se ou não as oxidações homogêneas e heterogêneas do CO. Este aumento acentuado na temperatura do leito afeta também as taxas de reação, fazendo com que o consumo de O_2 seja mais acelerado. Este efeito pode ser observado na fig. 4.28.

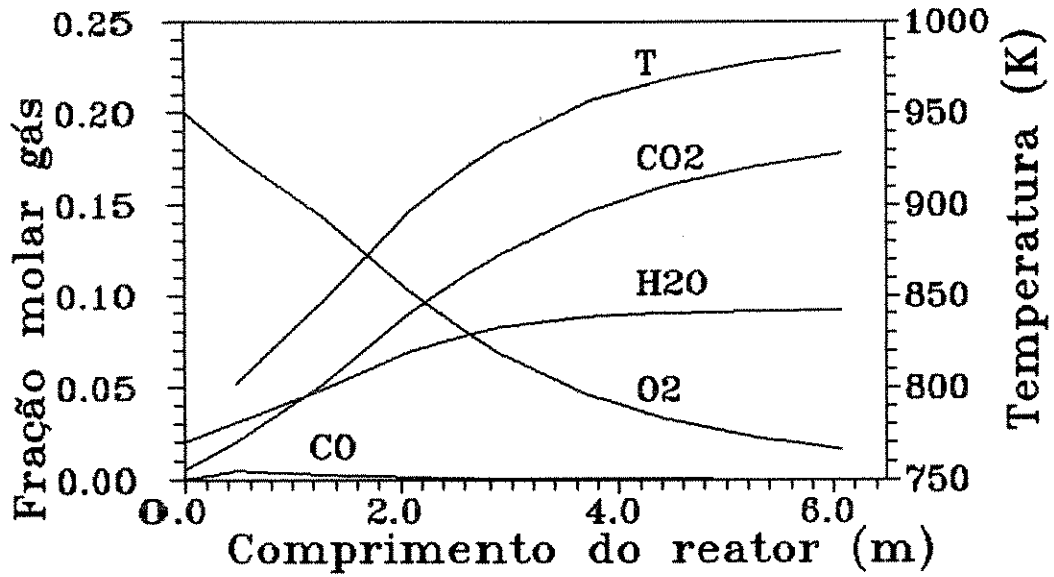


Figura 4.22: Perfil de temperatura e composição média do gás

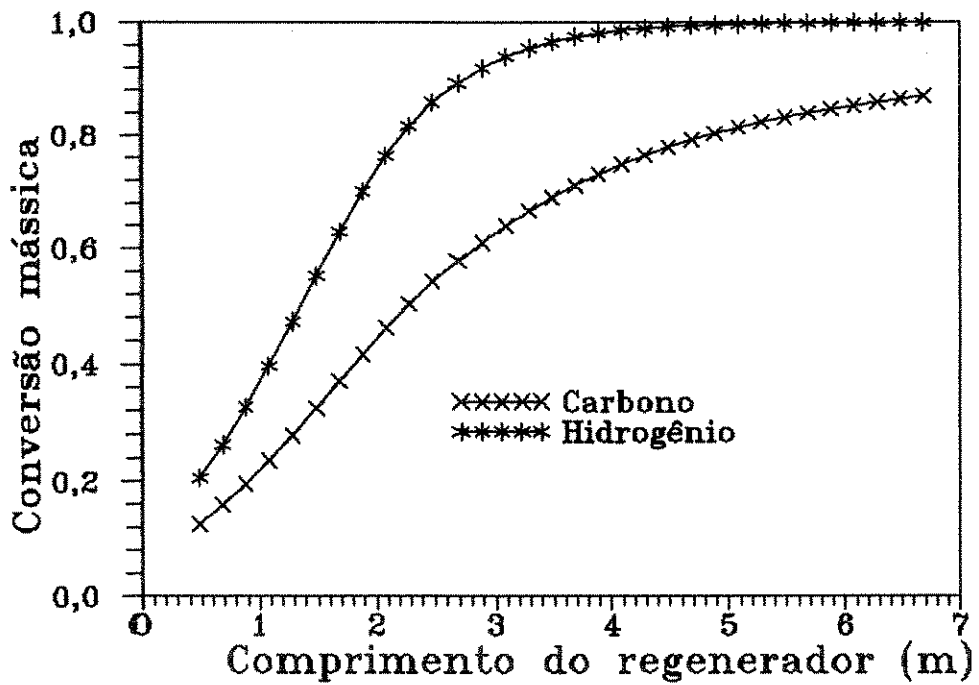


Figura 4.23: Conversão mássica do hidrogênio e carbono

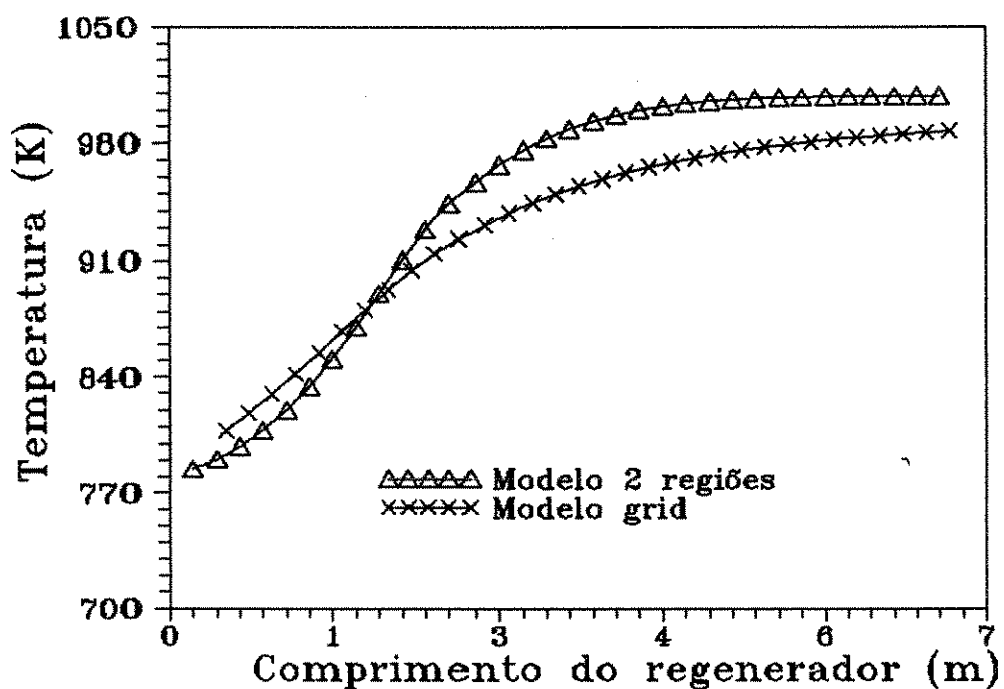


Figura 4.24: Perfis de temperatura do leito em função do modelo adotado

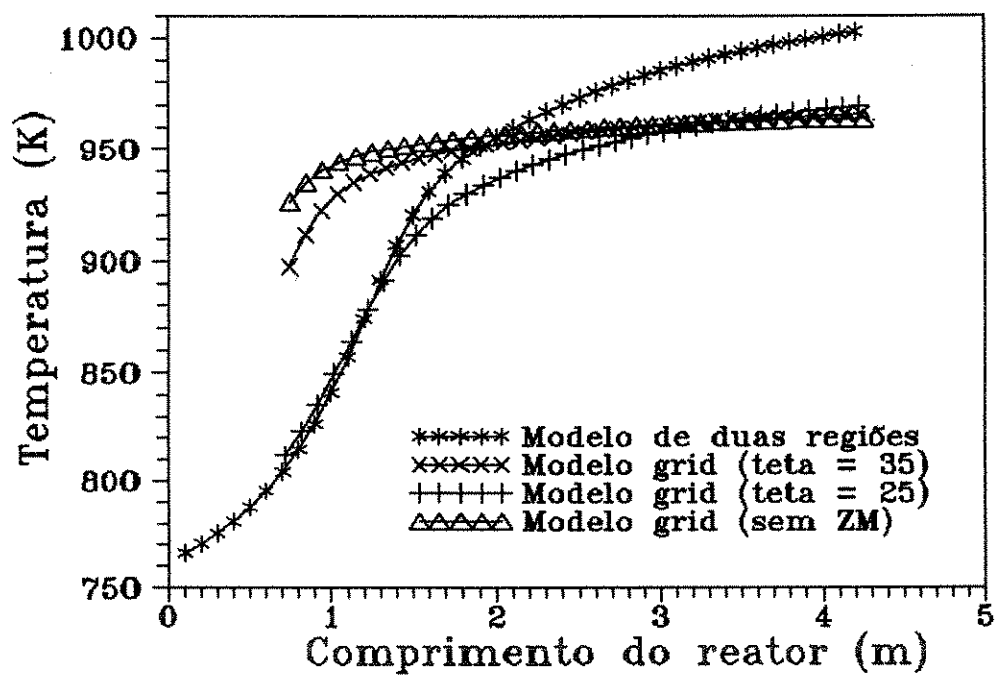


Figura 4.25: Perfis de temperatura tendo o ângulo de expansão dos jatos como parâmetro

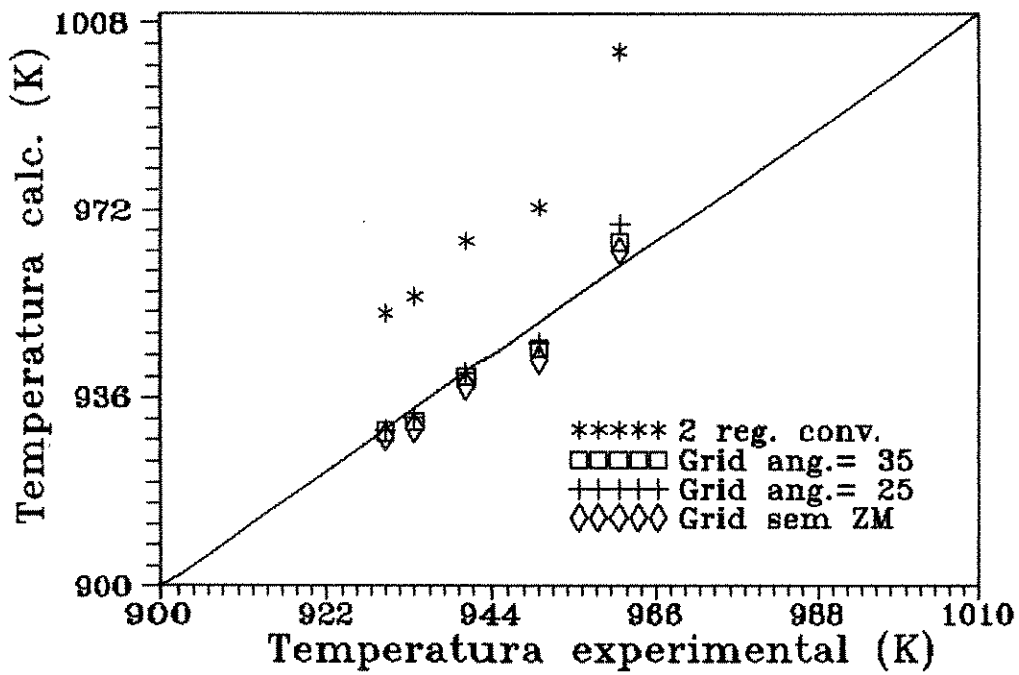


Figura 4.26: Comparação entre temperatura experimental à saída do reator e calculada pelos modelos de 2 regiões e grid

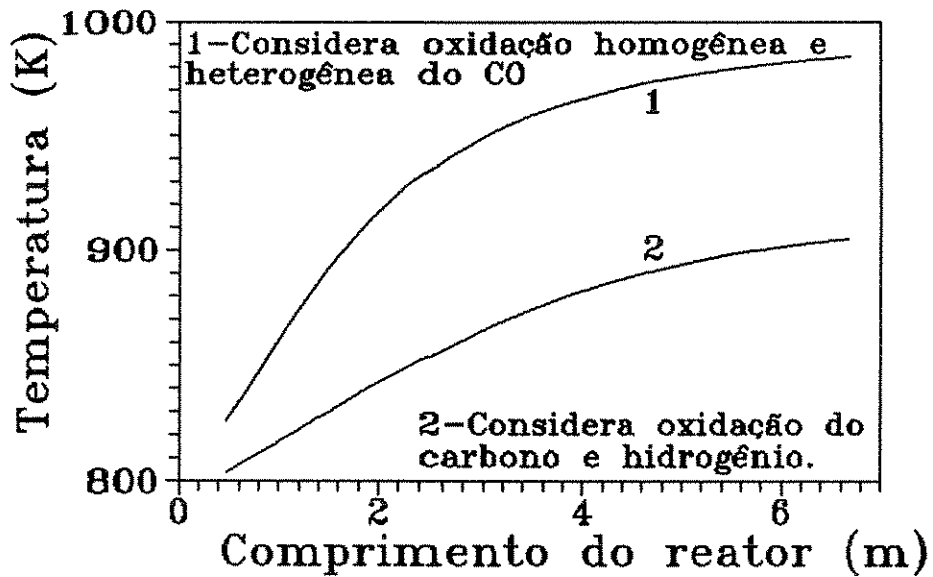


Figura 4.27: Perfil de temperatura em função do tipo de reação considerada

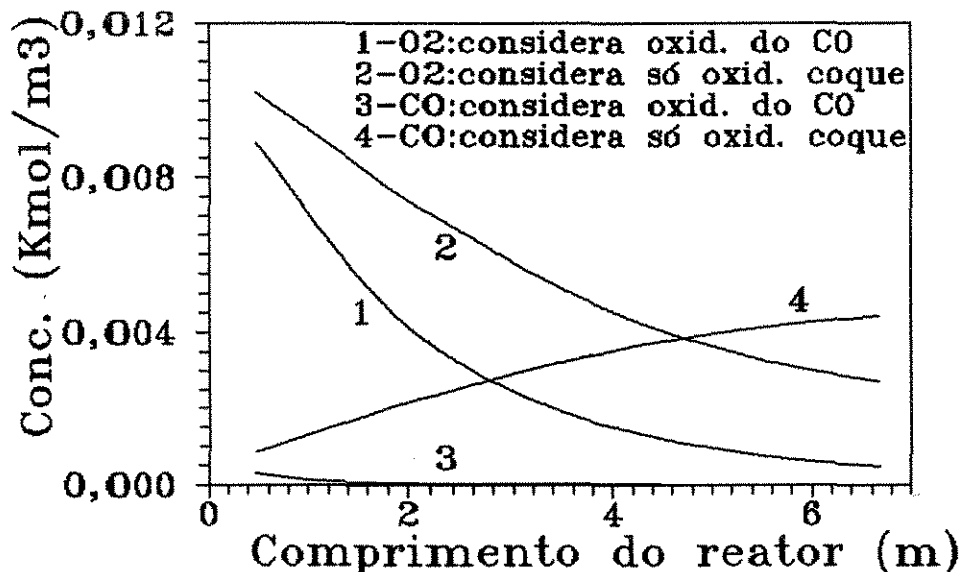


Figura 4.28: Perfil de concentração do CO e O₂ em função do tipo de reação considerada

4.6 Aplicação do modelo *grid* ao regenerador da Petrobrás

Como mostrado pelos resultados da simulação, a redução da zona morta é crucial para a melhora da performance do sistema.

Num reator de leito fluidizado gás-sólido, o sistema de distribuição de ar desempenha um papel muito importante. Ele influencia fortemente a qualidade de distribuição inicial de gás, o que reflete de maneira decisiva no desempenho do reator.

O sistema de distribuição de ar utilizado pela Petrobrás é composto de alguns canos principais e vários outros ramificados, contendo tubos ejetores. A grade distribuidora de ar está situada a uma certa altura do reator, existindo parte do leito de partícula abaixo dela. O ar é lançado para baixo quando entra no reator através dos tubos ejetores, que estão dispostos de maneira a formar um certo ângulo com a vertical.

Este tipo de sistema de distribuição de ar oferece algumas vantagens como:

- Eliminação da zona morta, aumentando a eficiência do reator.
- Distribuição uniforme de gás através da região dos jatos, melhorando a eficiência de contato gás-sólido nesta zona.

Os jatos de ar entram no reator a uma velocidade bastante elevada, e se cruzam devido ao ângulo existente nos tubos ejetores. Estes dois fatores colaboram com o aumento do grau de agitação das partículas e do gás, tornando o leito abaixo da grade distribuidora de ar perfeitamente misturado. Depois disso, o ar penetra na região do leito acima da grade distribuidora, na forma de bolhas.

Assim, quando utiliza-se este tipo de placa distribuidora, a região dos jatos realmente se aproxima de um reator CSTR sem zona morta, apresentando todas as vantagens previstas no resultado da simulação. A parte do leito acima da grade distribuidora se comporta como uma região de bolhas e emulsão gás-sólido. Desta forma, o modelo *grid* proposto, eliminando a altura da zona morta, pode ser usado com sucesso para simular o regenerador.

4.7 Conclusão

Neste capítulo, foi observado através de um teste de sensibilidade paramétrica, que dentre os parâmetros do modelo, o mais sensível é o coeficiente de transferência de massa entre as fases bolhas e emulsão. Notou-se também que os parâmetros secundários, ou seja; aqueles que não são utilizados diretamente nas equações de balanço, mas que são necessários na determinação de outros parâmetros, são menos sensíveis ao modelo.

Uma simulação do regenerador foi feita utilizando-se cinética de oxidação total e parcial do coque. Verificou-se, através de perfis de concentração, que as duas predizem resultados semelhantes, porém optou-se pelo uso da primeira, pois a temperatura de operação do regenerador é bastante elevada.

A representação da concentração dos componentes gasosos nas equações de balanço de massa pode ser através de concentração ou fração molar. Opta-se pela primeira forma de representação, por esta não apresentar nenhum tipo de restrição em relação ao seu uso. O somatório das frações molares dos gases deve ser necessariamente igual a unidade, e a incrementação nas variáveis dependentes no cálculo de Runge-Kutta pode tornar isso não verdadeiro.

A observação experimental de que o hidrogênio se oxida mais rapidamente que o carbono na combustão do coque foi comprovada através da simulação do regenerador, onde cinéticas de formação da água a partir da queima do hidrogênio e queima do coque foram utilizadas.

O efeito de se considerar as reações de oxidação homogênea e heterogênea do monóxido de carbono na modelagem de um regenerador de partículas de catalisador também foi avaliado. Estas reações mostraram ter influência nos perfis de concentração dos componentes e temperatura. Com esta consideração, o ar de combustão apresenta apenas traços de

CO, concordando com trabalhos recentes apresentados em literatura.

O processo de oxidação do coque é altamente exotérmico, de maneira que foi necessário a inclusão de um balanço de energia na modelagem do regenerador. As quedas de concentração dos reagentes previstas no início do leito foram menores, devido ao aumento contínuo de temperatura ao longo do reator. Observa-se que cada reação química considerada no modelo tem um papel importante na geração total de calor do sistema.

O processo de regeneração do catalisador de craqueamento catalítico é feito, em geral, em reatores de leito fluidizado. Entretanto, pode-se usar também outros tipos de vasos reacionais. Na unidade da Petrobrás, o sistema de regenerador é constituído de dois reatores em série. O primeiro opera em regime de fluidização, enquanto que o segundo, é um reator tipo *riser*, que promove o transporte pneumático das partículas. No capítulo 5 será feita a modelagem e simulação de regeneradores de craqueamento catalítico em regime de fluidização rápida.

Capítulo 5

Riser como regenerador

5.1 Introdução

Leito fluidizado circulante ou de fluidização rápida é caracterizado pela alta velocidade superficial do gás e alta taxa de recirculação dos sólidos. Hidrodinamicamente, está entre os regimes de borbulhamento e transporte pneumático, e pode ser considerado como uma unidade de transporte.

Este tipo de reator é muitas vezes utilizado nas indústrias petroquímicas para o craqueamento catalítico do gasóleo, como foi mostrado na descrição da unidade de FCC do capítulo 2. Como mencionado anteriormente, neste trabalho, o *riser* será usado como um regenerador de partículas de catalisador.

A cinética de oxidação do coque utilizada para a modelagem deste reator é a mesma usada na modelagem do regenerador de leito fluidizado. Visto que a reação é exotérmica e que estes dois reatores estão em série, a temperatura de operação do *riser* é ainda maior que a do regenerador de leito fluidizado, e com muito mais razão, a cinética de oxidação heterogênea e homogênea do monóxido de carbono serão também incluídas.

Neste trabalho, serão utilizados dois modelos diferentes para simular o comportamento de um *riser*. Devido ao comportamento hidrodinâmico do leito, caracterizado pela alta velocidade dos gases e partículas, inicialmente será desenvolvido um modelo PFR pseudo homogêneo, que considera fluxo empistonado para gás e sólido (seção 5.2.1).

Recentemente, vários estudos experimentais vêm mostrando que o leito de fluidização rápida é caracterizado por uma distribuição radial não homogênea das partículas (Hartge *et al.* (1986)). Geralmente, a fração volumétrica de sólidos aumenta monotonicamente do centro até a parede (Tsuo e Gidaspow (1990)). Baseado nisto, um segundo modelo (*core annulus*) será desenvolvido na seção 5.2.2, a fim de levar em consideração variações

também na direção radial. O modelo *core-annulus* assume que radialmente o leito seja composto por duas zonas: uma região central caracterizada por uma suspensão gás-sólido mais diluída fluindo de forma ascendente, e uma região anular, caracterizada por um filme denso de partículas. Neste modelo, apresentou-se duas maneiras para se representar a região anular, baseado no comportamento hidrodinâmico. Inicialmente considera-se um modelo de fluxo empistonado para as partículas na região anular, e em seguida, considera-se modelo de mistura perfeita.

Na simulação de regeneradores, a utilização de dados corretos de porosidade do leito é de fundamental importância. De todas as propriedades físicas do sistema, a porosidade é a que tem maior efeito nos perfis de temperatura e concentração ao longo do reator (Maciel Filho e Lona Batista (1994b)).

Recentemente, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos a fim de tentar obter expressões que consigam representar a variação da porosidade em leitos de fluidização rápida nas direções axial e radial. (ex. Wong *et al.* (1992) e Zhang *et al.* (1991)).

Neste trabalho, será feito um estudo detalhado do efeito da porosidade do leito arrastado ascendente. Algumas correlações apresentadas na literatura serão empregadas na simulação do modelo PFR, e os resultados obtidos serão comparados, permitindo a escolha da correlação de porosidade média do leito que mais se adequa à modelagem aqui considerada.

Em seguida, trata-se da delimitação entre as regiões anular e central do modelo *core-annulus*, com a determinação do diâmetro da região central. Será também apresentado o procedimento adotado para estimar a porosidade destas duas regiões.

O método de solução empregado, a análise dos resultados e as conclusões deste capítulo encontram-se nas seções 5.3, 5.4 e 5.5 respectivamente.

5.2 Modelos para o riser

Muitos trabalhos na literatura modelam leitos de fluidização rápida. Em alguns deles, o riser funciona como reator, porém em vários outros, o leito funciona apenas como uma unidade de transporte. Trabalhos como os de Berruti e Kalogerakis (1989), Tsuo e Gidaspow (1990), Rhodes (1990) modelam a estrutura de um leito fluidizado circulante com o objetivo de se obter propriedades do leito como densidade, porosidade, velocidade superficial de sólidos e gás. Todos estes parâmetros são obtidos considerando-se temperatura constante e não existência de reações químicas. Outros trabalhos modelam o riser como um reator, levando em consideração perfis de temperatura e concentração de componentes.

Baseado em observações teóricas e experimentais reportadas em literatura, alguns mode-

Nos modelos desenvolvidos neste capítulo, considera-se que o sistema gás-sólido forme uma única fase (sistema pseudo-homogêneo). Esta aproximação muitas vezes é suficiente trazendo resultados bastante satisfatórios. Se for necessário um modelo mais elaborado, considera-se duas fases no leito catalítico (sistema heterogêneo), utilizando-se equações de balanço para as fases gasosa e particulada.

5.2.1 Modelo PFR pseudo homogêneo

O primeiro modelo apresentado considera o *riser* como um reator PFR com leito pseudo-homogêneo. Devido ao pequeno diâmetro das partículas de catalisador e sua alta capacidade calorífica, considera-se que não exista diferença significativa de temperatura entre o gás e as partículas sólidas. O comportamento hidrodinâmico do *riser*, com altas velocidades superficiais de gás e sólido, onde a velocidade superficial do gás é muito maior que a velocidade terminal da partícula, sugere fluxo empistonado para gás e sólido, sem dispersões axiais ou radiais.

Considerando a equação de balanço genérica e global apresentada por Theologos e Markatos (1992), pode-se escrever:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(R_i \rho_i \phi) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r R_i v_i \phi) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}(R_i \rho_i u_i \phi) + \frac{\partial}{\partial z}(R_i \rho_i w_i \phi) = \\ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(r R_i \Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial r}) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}(R_i \Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{r \partial \theta}) + \frac{\partial}{\partial z}(R_i \Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial z}) + S_\phi \end{aligned} \quad (5.1)$$

onde:

- ϕ = variável dependente
- i = refere-se à fase (gás ou sólido)
- Γ_ϕ = coeficiente de difusão
- S_ϕ = termo de geração
- t, z, r, θ = variáveis independentes
- v, u, w = velocidades nas três dimensões

e considerando ainda :

- Regime permanente
- Não existência de difusão nas direções axial, radial e angular
- Somente variações ao longo da coordenada axial
- Modelo pseudo-homogêneo

tem-se:

$$\frac{d}{dz}(R_i \times \rho_i \times w_i \times \phi) = S_\phi \quad (5.2)$$

A equação (5.2) concorda com as equações de balanço de massa e energia apresentadas em Froment e Bischoff (1990) para simular o comportamento de um reator de fluidização rápida de craqueamento catalítico. Considerando estas hipóteses básicas do modelo, pode-se escrever as equações de balanço para o regenerador de partículas de catalisador de fluidização rápida:

componente gasoso i

$$\frac{dC_{R,i}}{dx} = \frac{\sum_m K_{het,m}(1-E) + \sum_l K_{hom,l}E}{U_g} \quad (5.3)$$

componente sólido

- balanço carbono

$$\frac{dCc}{dx} = \frac{K_{het}PM_{car}(1-E)A_R}{Q_s} \quad (5.4)$$

- balanço hidrogênio

$$\frac{dCh}{dx} = \frac{K_{het}PM_{hid}(1-E)A_R}{Q_s} \quad (5.5)$$

balanço térmico

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\sum_m K_{het,m}(-\Delta H_{R,m})(1-E) \times A_R + \sum_l K_{hom,l}(-\Delta H_{R,l})E \times A_R}{Q_g C_{p_g} + Q_s C_{p_s}} \quad (5.6)$$

onde:

A_R = área de secção transversal do riser [m²]

$C_{R,i}$ = concentração molar no riser do componente gasoso i [Kmol/m³]

C_p = calor específico [$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]

K_{het} = grupo que representa as taxas de reação heterogêneas [$\text{Kmol/m}^3 \text{s}$]

K_{hom} = grupo que representa as taxas de reação homogêneas [$\text{Kmol/m}^3 \text{s}$]

Q = fluxo mássico [kg/s]

sendo que os subscritos:

l e m : referem-se às reações homogêneas e heterogêneas respectivamente, e g e s : referem-se às fases gás e sólida respectivamente

Estudo da variação da porosidade do leito na direção axial

De todos os parâmetros que afetam os perfis de temperatura e concentração dentro do *riser*, a porosidade do leito é o mais importante. A zona de entrada do *riser* é considerada a parte mais complexa do reator, onde aparecem altas turbulências e fluxos não homogêneos. Dependendo do tipo de saída do equipamento, pode haver desaceleração das partículas. Estes dois fatores, aliados às variações na temperatura, dão origem à perfis axiais de porosidade ao longo do leito.

Recentemente, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos, a fim de tentar obter expressões que consigam representar a variação da porosidade em leitos de fluidização rápida. Estas expressões são funções de correlações empíricas, que muitas vezes reproduzem bem os resultados em apenas determinadas condições do reator, gerando imprecisões nos cálculos.

Desta forma, alguns destes trabalhos serão aqui mencionados e incorporados ao modelo PFR pseudo-homogêneo desenvolvido, a fim de se escolher o que melhor represente as condições de operação do sistema.

Método 1

Inicialmente, foi utilizado o modelo de Wong *et al.* (1992), considerando-se que o *riser* é equipado com um ângulo de saída de gases e partículas suave. De acordo com este modelo, divide-se o leito do *riser* em três secções: uma zona de aceleração das partículas, uma zona de fluxo desenvolvido e uma zona de desaceleração (para *risers* equipados com uma configuração de saída abrupta). No caso de um ângulo de saída mais suave, a zona de fluxo desenvolvido é estendida até o final.

Segundo Weinstein and Li (1989), o balanço de conservação de momento do gás e sólidos pode ser expresso por:

$$\frac{d}{dx}[\rho_s(1-E)U_s^2 + \rho_g EU_g^2] = -\frac{dp}{dx} - [\rho_s(1-E) + \rho_g E]g \quad (5.7)$$

onde:

E = porosidade atual ou média []

U_s = velocidade do sólido [m/s]

U_g = velocidade do gás [m/s]

Assumindo que $\rho_s \gg \rho_g$ e que $G_s = \rho_s(1 - E)U_s$, a equação (5.7) se reduz à:

$$-\frac{dp}{dx} = G_s \frac{dU_s}{dx} + \rho_s(1 - E)g \quad (5.8)$$

A porosidade aparente difere da média pois também inclui efeitos de aceleração e atrito, e pode ser representada por (Weinstein e Li, 1989):

$$1 - E_{app} = -\frac{dp}{dx} \left(\frac{1}{\rho_s g} \right) \quad (5.9)$$

Portanto substituindo (5.8) em (5.9) tem-se:

$$1 - E_{app} = -\frac{G_s}{\rho_s g} \left(\frac{dU_s}{dx} + \frac{g}{U_s} \right) \quad (5.10)$$

Assumindo que $\frac{dU_s}{dx}$ é proporcional à diferença de velocidade do sólido nas regiões de zona de aceleração e final da zona de aceleração (Weinstein e Li (1989)), tem-se:

$$\frac{dU_s}{dx} = k(U_{s\infty} - U_s) \quad (5.11)$$

onde:

$U_{s\infty}$ = velocidade superficial do sólido na zona de fluxo totalmente desenvolvido.

Integrando-se a equação (5.11) chega-se à:

$$\frac{U_{s\infty} - U_s}{U_{s\infty} - U_{s0}} = e^{-kx} \quad (5.12)$$

onde:

x = coordenada axial [m]

U_{s0} = velocidade do sólido em $x = 0$ [m/s]
 k = constante da zona de aceleração [1/m]

Como pode ser visto em Weinstein e Li (1989), substituindo as equações (5.11) e (5.12) em (5.10) chega-se à:

$$\frac{1 - E_{app}}{1 - E_{\infty}} = \frac{U_{s\infty}^2 k \Gamma}{g} \exp(-kx) + \frac{1}{1 - \Gamma \exp(-kx)} \quad (5.13)$$

onde:

Γ = constante da zona de aceleração = $1 - \frac{(1 - E_{\infty})}{(1 - E_0)}$

E_0 = porosidade atual em $x = 0$

E_{∞} = porosidade na zona de fluxo desenvolvido

O primeiro termo do lado direito da equação (5.13), representa a contribuição da aceleração das partículas para a queda de pressão na zona de aceleração das partículas, enquanto o segundo termo representa a contribuição do peso do sólido (Wong *et al.*, 1992).

O perfil de porosidade aparente pode ser obtido se forem conhecidos valores de E_{∞} , Γ , $U_{s\infty}$ e k .

A partir da equação (5.12), assumindo que U_s é $0.99U_{s\infty}$ quando x é aproximadamente igual à altura da zona de aceleração (L_{acc}) (Weinstein e Li, 1989), chega-se a equação que representa k :

$$k = -\ln\left(\frac{0.01}{L_{acc}}\right) \quad (5.14)$$

A altura da zona de aceleração (L_{acc}) pode ser representada por (Weinstein e Li, 1989):

$$L_{acc} = D_t \times 7.92 \times 10^8 \times \left(\frac{D_t}{D_p}\right)^{-0.76} \times \left(\frac{\rho_s}{\rho}\right)^{-1.21} \times \left(1 + \frac{G}{\rho \times U_g}\right)^{0.28} \times Re^{-0.97} \quad (5.15)$$

onde:

G = fluxo mássico de sólidos $\left[\frac{Kg}{m^2 \times s}\right]$

Re = número de Reynolds = $\frac{U_g \times \rho \times D_p}{\mu}$

A constante de aceleração (Γ) pode ser determinada a partir da porosidade aparente na entrada do riser, da porosidade no final da zona de aceleração, e do valor de k .

Se $x = 0$, a partir da equação (5.13) obtém-se:

$$\frac{1 - E_b}{1 - E_\infty} = \frac{U_{s\infty}^2 k \Gamma}{g} + \frac{1}{1 - \Gamma} \quad (5.16)$$

onde E_b é a porosidade aparente em $x = 0$.

Isolando-se Γ na equação (5.16), chega-se uma equação de segundo grau. Portanto, o valor de Γ é facilmente obtido se forem conhecidos ainda os valores de E_b e E_∞ . Wong *et al.* (1992) apresenta correlação para a porosidade aparente na entrada do riser.

- Para sólidos do grupo B ($D_p = 174\mu$, $\rho_s = 2500 \frac{Kg}{m^3}$):

$$E_b = 0.25 \times \left(\frac{G}{\rho_s \times U_g} \right)^{-0.11} \times D_t^{-0.23} \times Re_p^{0.02}$$

$$\text{com } 20 < G < 198 \frac{Kg}{m^2 \times s} \text{ e } 4 < U_g < 8 \frac{m}{s}$$

- Para sólidos do grupo A ($D_p = 93\mu$, $\rho_s = 2500 \frac{Kg}{m^3}$):

$$E_b = 0.71 \times \left(\frac{G}{\rho_s \times U_g} \right)^{-0.03} \times D_t^{-0.08} \times Re_p^{-0.12}$$

$$\text{com } 60 < G < 198 \frac{Kg}{m^2 \times s} \text{ e } 4 < U_g < 8 \frac{m}{s}$$

onde:

Re_p = Número de Reynolds da partícula

$$Re_p = \frac{V_t \times \rho \times D_p}{\mu}$$

Se a velocidade superficial do gás e/ou o fluxo mássico de sólidos estiverem fora da faixa de validade das correlações da porosidade aparente à entrada do riser, pode-se tentar extrapolar curvas de $G \times E_b$ e/ou $U_g \times E_b$, uma vez que estas retas são bem comportadas, como pode ser verificado no apêndice C. O valor de V_t , velocidade terminal da partícula, necessário no cálculo de Re_p , é obtido a partir do procedimento apresentado no apêndice D.

Segundo Weinstein e Li (1989), $U_{s\infty}$ pode ser determinado a partir de:

$$U_{s\infty} = G_s / [P_2(1 - E_\infty)] \quad (5.17)$$

onde P_2 é a massa específica do sólido.

Assumindo, na região de fluxo desenvolvido, razão entre velocidade intersticial do gás e velocidade média dos sólidos igual a dois, a porosidade nesta região pode ser expressa por:

$$E_\infty = \frac{U_g \times \rho_s}{2 \times G + U_g \times \rho_s} \quad (5.18)$$

Para *risers* com ângulo de saída suave, as equações (5.13), (5.14), (5.16) e (5.18) descrevem totalmente o perfil axial de porosidade (Wong *et al.*, 1992).

Método 2

Segundo Patience *et al.* (1992), a maioria dos estudos em hidrodinâmica de sistemas de CFB (*circulating fluidized bed*) reportados em literatura tem sido feitos utilizando-se unidades em escalas de laboratório. No próprio trabalho de Wong *et al.* (1992) apresentado anteriormente, utiliza-se um *riser* de 0.05 m de diâmetro. A diferença de se utilizar um equipamento em escala industrial ou de laboratório, para a validação de um método para determinação da porosidade do leito, não está apenas nas dimensões do equipamento e nas taxas de circulação de gás e sólido. Os efeitos de aceleração e desaceleração das partículas de catalisador no perfil de porosidade são menos importantes em equipamentos em escala industrial, onde a região de fluxo totalmente desenvolvido é bem maior que as regiões de aceleração e desaceleração de partículas. Além disso, a contribuição do atrito de gás e sólido com as paredes do reator na queda de pressão total, é mais significativa em determinadas condições de operação.

A porosidade do *riser* pode ser expressa como:

$$E_R = 1 - \frac{\rho_r}{\rho_s} \quad (5.19)$$

onde:

E_R = porosidade do *riser*

ρ_r = densidade do leito de partículas

A densidade do leito pode ser definida como:

$$\rho_r = \frac{G}{U_s} \quad (5.20)$$

onde:

U_s = velocidade superficial da partícula [m/s]

G = fluxo mássico de sólidos [$\text{Kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

A velocidade superficial da partícula pode ser expressa como função da velocidade *slip* ou do fator *slip*. Inicialmente, será utilizado o fator *slip*, e no método seguinte de determinação do perfil de porosidade do leito, será adotada a velocidade *slip*.

O fator *slip* é definido como a razão entre as velocidades intersticiais do gás e sólido.

$$\phi = \frac{U_{i,g}}{U_{i,s}} = \frac{U_g \times (1 - E)}{U_s \times E} \quad (5.21)$$

onde:

ϕ = fator *slip*

$U_{i,g}$ = velocidade intersticial do gás

$U_{i,s}$ = velocidade intersticial do sólido

U_g = velocidade superficial do gás

A equação (5.21), pode ser obtida também da manipulação das duas expressões apresentadas por Patience *et al.* (1992):

$$\phi = \frac{U_g}{E \times V_p}$$

$$V_p = \frac{G}{\rho_s(1 - E)}$$

onde:

V_p = velocidade da partícula

Uma vez determinado o fator *slip*, a porosidade do leito pode ser calculada pela resolução simultânea das equações (5.19), (5.20) e (5.21), que gera a seguinte expressão:

$$E^2 - \left(2.0 + \frac{G \times \phi}{\rho_s \times U_g}\right)E + 1 = 0 \quad (5.22)$$

Neste ítem, o fator *slip* será calculado de duas maneiras diferentes. Como reportado por Patience *et al.* (1992), em *risers* FCC em escala industrial, ϕ é aproximadamente igual a 2. Estudos experimentais mostram que este valor corresponde à região de fluxo totalmente desenvolvido. Para as fases de aceleração e desaceleração das partículas, ϕ é maior que 2. Portanto, quando utiliza-se este método para a determinação do perfil de porosidade axial do leito, as flutuações de porosidade ao longo do reator serão devido apenas a variações de temperatura do *riser*.

Patience *et al.* (1992) mostram que o fator *slip* aumenta com a diminuição da velocidade do gás. Para levar em conta este tipo de efeito, eles sugerem a seguinte expressão:

$$\phi = 1 + \frac{5.6}{Fr} + 0.47 \times Fr_t^{0.41}$$

onde:

Fr = número de Froude

$$Fr = \frac{U_g}{(g \times D)^{0.5}}$$

Fr_t = número de Froude

$$Fr_t = \frac{V_t}{(g \times D)^{0.5}}$$

sendo:

D = diâmetro do *riser*

g = aceleração da gravidade

Método 3

Neste procedimento, para representar o perfil axial de porosidade utiliza-se também as equações (5.19) e (5.20), mas a velocidade superficial da partícula será expressa em termos da velocidade *slip*, e não fator *slip*.

Por definição, tem-se que a velocidade *slip* (U_{slip}) é a diferença entre as velocidades intersticiais do gás e sólido.

$$U_{slip} = U_{i,g} - U_{i,s} = \frac{U_g}{E} - \frac{U_s}{(1 - E)} \quad (5.23)$$

Uma vez conhecida a velocidade *slip*, a porosidade é obtida resolvendo-se as equações (5.19), (5.20) e (5.23) simultaneamente, o que resulta em uma equação de terceiro grau do tipo:

$$U_{slip} \times \rho_s \times E^3 - (U_g \times \rho_s + 2 \times U_{slip} \times \rho_s)E^2 + (2 \times \rho_s U_g + U_{slip} \times \rho_s + G)E - U_g \times \rho_s = 0 \quad (5.24)$$

Esta equação é facilmente resolvida pelo método de Newton-Raphson. Alguns trabalhos de literatura (Rhodes e Geldart, 1989; Patience e Chaouki, 1990) assumem que a velocidade *slip* é igual a velocidade terminal da partícula. Froment e Bischoff (1990) apresentam um procedimento para o cálculo da porosidade do leito, baseado nesta hipótese. Partindo desta consideração, pode-se escrever:

$$U_{slip} = V_t = U_{i,g} - U_{i,s}$$

Substituindo $U_{i,g}$ por U_g/E , e $U_{i,s}$ por $U_p/(1 - E)$ chega-se à seguinte expressão:

$$E = \frac{(V_t + U_g + U_p) - \sqrt{((V_t + U_g + U_p)^2 - 4 \times U_g \times V_t)}}{2 \times V_t}$$

Froment e Bischoff (1990) apresentam um gráfico que fornece valores de U_g/U_p , que são utilizados na resolução da equação acima, a fim de obter valores de porosidade. Neste trabalho, quando incorporou-se este procedimento nos modelos para simular o *riser*, os resultados obtidos foram bastante ruins, sendo que em alguns pontos do reator, o valor da porosidade do leito foi maior que um. Isso sugere que a hipótese de ser a velocidade *slip* igual a velocidade terminal da partícula não é adequada. Patience *et al.* (1991) mostram, que esta consideração não é verdadeira, sendo que um melhor critério é necessário para definir a velocidade *slip*. O trabalho de Faltsi-Saravelou e Vasalos (1991) apresenta a seguinte correlação para avaliar a velocidade *slip*:

$$U_{slip} = 2.35 \times V_t \times \exp[0.35(U_g - V_t)] \quad (5.25)$$

A equação (5.25) foi utilizada neste trabalho para a determinação da velocidade *slip*. A comparação dos três métodos apresentados para o cálculo do perfil axial de porosidade será visto na secção 5.4.

5.2.2 Modelo *core-annulus*

Segundo Tsuo e Gidaspow (1992), na operação de FCC em regime diluído, o que corresponde à fração volumétrica de sólidos de aproximadamente 1%, existe o movimento de sólidos ascendente na região central e um movimento descendente de *clusters*, que se formam próximo à parede. O *cluster* é um agrupamento de partículas que se comporta como uma unidade hidrodinâmica ou como uma partícula de grande diâmetro efetivo.

Em regime de leito fluidizado circulante denso, o que corresponde à fração volumétrica de sólidos de aproximadamente 10%, um regime tipo *core-annulus* é obtido. Inicialmente, sólidos e gases movem-se uniformemente em modelo de fluxo empistonado. O atrito com a parede modifica o fluxo, então a concentração de sólidos próximo à parede começa a aumentar, e as partículas começam a se mover para baixo, devido à força da gravidade. Desta forma, uma região anular forma-se próximo à parede. Como o fluxo de gás e sólido à entrada se mantém constante, a velocidade de subida das fases gasosa e particulada na região central tendem a aumentar, devido à área adicional ocupada pela região anular.

Senior e Brereton (1992) desenvolvem um modelo *core-annulus* a fim de prover informações detalhadas para a predição de coeficiente de transferência de calor do leito com a parede do reator, pois segundo eles, as já existentes não levam em consideração as não uniformidades que ocorrem dentro do reator, principalmente a distribuição de sólidos. Uma hipótese de seu modelo é de que o *core* contém uma suspensão diluída uniforme, sem gradientes radiais de concentração e velocidade. Esta aproximação é baseada no postulado de que as partículas que atingem a região central imediatamente interagem vigorosamente, via energia de colisão, com o fluxo ascendente do *core*, e são rapidamente deslocadas lateralmente em distâncias muito maiores do que aquelas típicas de mecanismos difusivos.

Baseado nos resultados de Bader *et al.* (1988), Morooka *et al.* (1980) e Rhodes (1986), Rhodes (1990) também assume a hipótese de que a porosidade do *core* não varie com a posição radial.

Desta forma, baseado nos trabalhos de Senior e Brereton (1992) e Rhodes (1990), o modelo *core-annulus* aqui desenvolvido considera a inexistência de gradientes radiais na região central.

Bolton e Davidson (1988) concluem em seu trabalho que o fluxo de sólido descendente, próximo à parede, diminui exponencialmente com a altura do leito. Senior e Brereton (1992) através de medidas tomadas ao longo do reator, deduziram que existe um fluxo de partículas entre as regiões centro e anel. Entretanto, estes dois tipos de fluxos de sólidos são difíceis de quantificar. Em Berruti e Kalogerakis (1989) existe a observação de que o contorno entre as duas regiões não é claramente definido.

Arena *et al.* (1991) modelam um combustor de leito fluidizado circulante. Segundo o modelo, o *riser* é dividido axialmente em 3 blocos, de acordo com a concentração de sólidos: fase densa, na parte inferior do *riser* (bloco 1), intermediária (bloco 2) e diluída, na parte superior (bloco 3). Assume-se estrutura tipo *core-annulus*, mas o fluxo descendente de sólidos do bloco 3 para o 2 e do 2 para o 1 não é considerado, pela dificuldade de quantificação deste parâmetro. Os resultados do estudo indicaram que a negligência destes fluxos descendentes é uma consideração aceitável.

Senior e Brereton (1992) observam também que se o leito fluidizado circulante é operado com uma circulação de sólidos muito baixa, o fluxo de sólido descendente na parede pode ser negligenciado.

Tendo em vista a dificuldade de quantificação dos termos de fluxo descendente de sólidos e fluxo entre as regiões centro e anel, além das observação citadas acima, desenvolveu-se um modelo *core-annulus* que não leva em consideração estes dois tipos de fluxos. Desta forma, existe uma certa semelhança entre o modelo desenvolvido aqui e o modelo de Martin *et al.* (1992), que modelam um *riser* de craqueamento catalítico. No trabalho de Martin *et al.* (1992), as equações de balanço são válidas para toda extensão radial do reator, não existindo uma equação para representar a região anular e outra para representar a região central (como acontece em alguns modelos como o de Amos *et al.* (1993) por exemplo). Desta forma, a estrutura *core-annulus* do leito é considerada pela utilização de equações para representar a variação radial da velocidade superficial do gás e fração volumétrica do *riser*.

Neste trabalho, o que difere basicamente o modelo *core-annulus* do modelo PFR visto anteriormente são as variações das propriedades do leito da região central para a anular. Dentro do modelo *core-annulus*, o fluxo de sólido na região anular será abordado de duas formas diferentes. Primeiramente será assumido modelo de fluxo empistonado para as partículas, de forma similar ao modelo da secção 5.2.1, e em seguida, modelo de mistura perfeita para as partículas é assumido como consequência do alto grau de recirculação interna dos sólidos (estas abordagens podem também ser vistas em Maciel Filho e Lona Batista (1994d)).

Modelo de fluxo empistonado para os sólidos na região anular

O *riser* é idealizado como sendo composto de dois reatores concêntricos. Na parte central tem-se um reator cilíndrico (*core*), e na parte externa, um reator com geometria anular (*annulus*). Supõe-se que nas duas regiões do *riser* tenha-se fluxo ascendente de gases e sólidos do tipo empistonado. Além da geometria, o que difere cada uma das regiões do regenerador são as propriedades do leito como temperatura, concentração, porosidade, velocidade superficial de gases e sólido, etc.

As equações de balanço de massa e energia são análogas às utilizadas no modelo anterior. O índice r corresponde à região do *riser*, podendo se referir à região anular ou central. Nestas duas regiões também considera-se:

- fluxo empistonado para o gás e partículas
- regime permanente
- não existência de difusão nas direções axial, radial e angular
- modelo pseudo-homogêneo

componente gasoso i

$$\frac{dC_{R,i_r}}{dx} = \frac{\sum_m K_{het_{m,r}} (1 - E_r) + \sum_l K_{hom_{l,r}} E_r}{U_{G_r}} \quad (5.26)$$

componente sólido

balanço carbono

$$\frac{dC_{c_r}}{dx} = \frac{K_{het_r} PM_{car} (1 - E_r) A_{R_r}}{Q_{s_r}} \quad (5.27)$$

balanço hidrogênio

$$\frac{dC_{h_r}}{dx} = \frac{K_{het_r} PM_{hid} (1 - E_r) A_{R_r}}{Q_{s_r}} \quad (5.28)$$

balanço térmico

$$\frac{dT_r}{dx} = \frac{\sum_m K_{het_{m,r}} (-\Delta H_{R,m})_r (1 - E_r) \times A_{R_r} + \sum_l K_{hom_{l,r}} (-\Delta H_{R,l})_r E_r \times A_{R_r}}{Q_{g_r} C_{p_{g_r}} + Q_{s_r} C_{p_{s_r}}} \quad (5.29)$$

Concentrações e temperaturas à entrada do reator são consideradas as mesmas tanto na região anular como na região central, mas diferem a medida que se avança axialmente.

Ao longo do comprimento axial, parâmetros como S (relação molar CO_2/CO), ρ (massa específica do gás), C_{p_g} (calor específico do gás), U_s (velocidade superficial do gás), constantes da taxa, entalpias de reação, diferem de uma região para outra pois são função da temperatura.

A vazão mássica do gás e sólido em cada região será proporcional à área da secção transversal. Por exemplo:

$$Q_{g_a} = Q_g \times \frac{A_{r_a}}{A_R}$$

$$Q_{gc} = Q_g \times \frac{Arc}{A_R}$$

onde:

Q_g = vazão mássica global de gás [Kg s^{-1}]

Q_{ga} = vazão mássica de gás na região anular [Kg s^{-1}]

Q_{gc} = vazão mássica de gás na região central [Kg s^{-1}]

A_R = área de secção transversal do riser

$$Arc = \frac{\pi D_c^2}{4}$$

$$Ara = \frac{\pi(D^2 - D_c^2)}{4}$$

sendo que:

Ara = área de secção transversal da região anular [m^2]

Arc = área de secção transversal da região central [m^2]

D_c = diâmetro do core

D = diâmetro do riser

A porosidade no *annulus* será menor que no *core* e o procedimento de cálculo para determiná-la será apresentado posteriormente. A taxa da reação nas duas regiões também será diferente pois é função das concentrações, temperatura e porosidade. Assume-se que propriedades do sólido como massa específica e calor específico não variam nem radialmente nem axialmente.

A fim de se comparar os resultados desse modelo com os do modelo de uma região apresentado na secção 5.2.1, determina-se concentrações e temperaturas médias a cada posição axial do riser.

$$T = \frac{T_a \times Ara + T_c \times Arc}{Arc + Ara}$$

$$C_c = \frac{C_{ca} \times Ara + C_{cc} \times Arc}{Arc + Ara}$$

$$Ch = \frac{Ch_a \times Ara + Ch_c \times Arc}{Arc + Ara}$$

$$C_i = \frac{C_{ia} \times Ara + C_{ic} \times Arc}{Arc + Ara}$$

São calculados também ao longo do reator, valores médios de massa específica do gás, através da expressão:

$$\rho = \frac{P \times PM_a}{R \times T}$$

onde:

T é a temperatura média e PM_a o peso molecular do ar.

O valor de ρ será utilizado no cálculo da porosidade média ao longo do comprimento do riser, e que por sua vez, será utilizado no cálculo da porosidade na região central, na anular e raio da região central.

Modelo de mistura para o sólido na região anular

As suposições feitas aqui são as mesmas feitas para o modelo *core-annulus* com fluxo empistonado do sólido na região anular, entretanto, neste caso, assume-se modelo de mistura perfeita para as partículas, em vista da alta taxa de recirculação de sólidos nesta região, gerada pelo fluxo descendente de partículas próximo à parede do reator.

Desta maneira, as equações de balanço de energia e balanço de massa para o coque tornam-se:

- Equação da continuidade para o carbono na região anular

$$C c_a = \frac{Q s_a \times C c 0_a + K_{car_a} \times PM_{car}}{Q s_a} \quad (5.30)$$

- Equação da continuidade para o hidrogênio na região anular

$$C h_a = \frac{Q s_a \times C h 0_a + K_{hid_a} \times PM_{hid}}{Q s_a} \quad (5.31)$$

- Balanço de energia na região anular

$$T_a = T 0_a + \frac{\sum_m K_{het,m,a} (-\Delta H_{R,m})_a \times (1 - E_a) + \sum_l K_{hom,l,a} (-\Delta H_{R,l})_a \times E_a}{Q s_a \times C p_s + Q g_a \times C p_g} \quad (5.32)$$

onde:

K_{car} = grupo que representa a taxa de reação de consumo do carbono [kmol/s]

K_{hid} = grupo que representa a taxa de reação de consumo do hidrogênio [kmol/s]

K_{hom} = grupo que representa a taxa das reações homogêneas [kmol/s]

K_{het} = grupo que representa a taxa das reações heterogêneas [kmol/s]

As demais equações de balanço não sofrem alterações.

Quando se utiliza o modelo *core-annulus*, uma das dificuldades encontradas é a de se determinar a interface entre as regiões central e anular. A seguir, são mostrados dois procedimentos adotados para o cálculo do raio da região central e da porosidade nas duas regiões do reator.

Determinação do raio da região central e das porosidades no *core* e no *annulus*

Devido à própria idealização do modelo *core-annulus*, a concentração de partículas não é a mesma em toda extensão radial. Existe uma região mais concentrada em sólidos próxima à parede do reator, onde a porosidade é menor, e uma zona de porosidade elevada no centro do reator.

Para se determinar o raio da região central (r_c) e sua porosidade (E_c) ao longo do leito, utilizou-se o modelo de Berruti e Kalogerakis (1989). De acordo com este modelo, assume-se que a porosidade da região central tenha um valor constante em todo o raio do *core* a cada altura do *riser*, e que a porosidade da região anular seja igual a porosidade nas condições de mínima fluidização. Partindo-se de equações de balanço de massa da partícula e chega-se a:

$$E_c = 1 - \frac{G + [1 - (\frac{r_c}{R})^2] \times \rho_s \times (1 - E_{mf}) \times U_t}{\rho_s \times (\frac{r_c}{R})^2 \times [U_o \times (\frac{R}{r_c})^2 - U_t]} \quad (5.33)$$

onde:

G = taxa de circulação de sólidos [Kg/m^2s]

r_c = raio da região central [m]

R = raio do *riser* [m]

U_o = velocidade superficial do gás [m/s]

U_t = velocidade terminal [m/s]

E_{mf} = porosidade de mínima fluidização

A dedução da equação (5.33) encontra-se no apêndice E, e pode ser verificada com mais detalhes em Berruti e Kalogerakis (1989).

A porosidade média do riser pode ser correlacionada com as porosidades das regiões central e anular (apresentada também em Berruti e Kalogerakis, 1989) da seguinte forma:

$$\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 = \frac{E_{avg} - E_{mf}}{E_c - E_{mf}} \quad (5.34)$$

onde:

E_c = porosidade da região central

E_{avg} = porosidade média

Resolvendo-se (5.33) e (5.34) simultaneamente, pelo método da bissecção, encontrou-se (E_c) e (r_c) a cada posição axial do leito. Para o cálculo de porosidade de mínima fluidização utilizou-se equação apresentada no trabalho de Peres (1989), vista no capítulo 3.

Quando utiliza-se dados de operação da unidade FCC da Petrobrás, os resultados obtidos da correlação de E_{mf} apresentam valores baixos. Berruti e Kalogerakis (1989) também afirmam em seu trabalho, que a hipótese que considera a porosidade do anel igual a de mínima fluidização não é muito precisa.

A fim de avaliar a correlação de porosidade de mínima fluidização utilizada, um estudo paramétrico é apresentado no apêndice F, onde os termos que compõe a equação sofrem alterações em + ou - 15%. O efeito destas variações no valor da porosidade não é significativo, indicando que é difícil ajustar a correlação para a faixa de operação que está sendo usada.

Uma forma alternativa desenvolvida neste trabalho para determinar a porosidade da região anular, foi a de utilizar um perfil radial de porosidade.

Segundo Zhang *et al.* (1991), o perfil de porosidade radial depende somente da porosidade média na secção transversal, não sendo função das condições de operação, propriedades do sólido ou diâmetro do leito, e pode ser correlacionado pela expressão:

$$E(r) = E_{avg}^{(0.191 + \phi^{2.5} + 3\phi^{11})} \quad (5.35)$$

onde:

$E(r)$ = porosidade local

E_{avg} = porosidade média na secção transversal

$\phi = \frac{r}{R}$, coordenada radial adimensional

No trabalho de Zhang *et al.* (1991), perfis radiais de porosidade obtidos por esta correlação são comparados com perfis obtidos experimentalmente, sob diversas condições de

operação. Os resultados conseguidos foram muito bons, com perfis praticamente coincidentes.

No modelo *core-annulus* desenvolvido neste trabalho, considera-se que a porosidade na região anular não varie radialmente. Desta forma, assumiu-se que a porosidade do *annulus* corresponda a uma média entre as porosidades na parede ($r = R$) e na posição radial igual ao raio do *core* ($r = r_c$).

Quando utiliza-se o perfil de porosidade radial para o cálculo da porosidade na região anular, as equações (5.33) e (5.34) do modelo de Berruti e Kalogerakis (1989) e a equação (5.35) do modelo de Zhang *et al.* (1991) devem ser resolvidas simultaneamente, pois a porosidade no *annulus* é função do raio da região central. Nas equações (5.33) e (5.34), a variável E_{mf} é substituída pela porosidade anular.

O seguinte procedimento iterativo é proposto:

- 1 - A cada coordenada axial do *riser* calcula-se o perfil radial de porosidade, baseado na porosidade média na secção transversal.
- 2 - Determina-se então a diferença de porosidade entre as posições radiais adjacentes desde o centro até à parede.
- 3 - Faz-se então a primeira estimativa do valor do raio da região central.

Sabe-se que a porosidade do centro até $r = r_c$ quase não varia, e que desse ponto até à parede decresce de forma acentuada. Com base nisso, considera-se que o início da região anular corresponda ao ponto onde a diferença de porosidade entre dois raios adjacentes ultrapasse um certo valor fixado.

Este valor foi estimado a partir da observação do comportamento de curvas E_r x r , mostradas no apêndice G, para diversos valores de porosidade média e corresponde ao valor da diferença de porosidade entre os dois últimos raios próximos à parede dividido por 3.5.

- 4 - Calcula-se a porosidade da região anular (E_a).
- 5 - Calcula-se porosidade e raio da região central.
- 6 - Refina-se os valores de E_a , E_c e r_c .

Como a porosidade decresce de forma quase linear entre $r = r_c$ e $r = R$ (vide apêndice G), assume-se que a porosidade da região anular corresponda à média aritmética das porosidades nos pontos $r = r_c$ e $r = R$.

Utilizando-se o valor do raio da região central encontrado no item 5, repete-se os itens 4, 5 e 6 até que se consiga a convergência desejada nos cálculos de E_a , E_c e r_c .

O método converge rapidamente, não sendo necessário mais que três iterações para se conseguir um erro menor que 1%.

5.3 Método de solução

As condições iniciais do reator de rápida fluidização correspondem às condições de saída do regenerador de leito fluidizado. No modelo PFR pseudo-homogêneo, as 6 equações de balanço de massa e o balanço térmico, representadas pelas equações (5.3), (5.4), (5.5) e (5.6), são resolvidas pelo método de Runge-Kutta de Quarta Ordem. Parâmetros do modelo como massa específica do gás, calor específico do gás, viscosidade, constantes da taxa de reação, porosidade, etc são reavaliados também a cada passo interno do algoritmo de interação.

Para o modelo *core-annulus* com fluxo empistonado para sólidos na região anular, o método de solução é análogo. Neste caso, as expressões (5.26), (5.27), (5.28) e (5.29), que representam as 14 equações de balanço de massa e energia para as regiões centro e anel do reator, são resolvidas pelo mesmo método de integração.

No modelo *core-annulus* considerando mistura perfeita para os sólidos na região anular, as equações de balanço de massa e energia são resolvidas simultaneamente a cada passo interno de integração da Runge-Kutta. Porém, ao final de cada incremento, determina-se a temperatura e as concentrações de carbono e hidrogênio da região anular de forma iterativa. O cálculo é feito de forma iterativa porque a temperatura no anel é função das concentrações de carbono e hidrogênio nesta região, e estas duas últimas por sua vez, são função da temperatura anular. Pelo método de solução numérico empregado, as partículas da zona do anel se comportam como uma sequência de CSTR's em série, cuja altura de cada reator corresponde ao passo de integração (Maciel Filho e Lona Batista (1994,c)).

O esquema abaixo representa a sequência de procedimentos que devem ser adotados para a solução numérica deste último modelo:

- 1) Inicializa-se variáveis:
As condições de saída de regenerador de leito fluidizado são utilizadas como condições iniciais do *riser*. Considera-se que à entrada do reator as concentrações e temperaturas das regiões anular e central são idênticas.
- 2) Começa integração ao longo do reator. A cada passo interno do método de Runge-Kutta, calcula-se:
 - a) a razão molar entre CO_2 e CO nas regiões centro e anel.
 - b) calor específico do gás nas regiões centro e anel.
 - c) constantes de taxa de reação nas regiões centro e anel.

- d) taxa de reação nas regiões centro e anel.
 - e) porosidade média da secção transversal do reator. Esta porosidade pode ser calculada a partir dos 3 métodos apresentados anteriormente. Se o método escolhido necessitar do valor da velocidade terminal da partícula, então utiliza-se o procedimento apresentado no apêndice D para determiná-la.
 - f) o raio da região central, e a porosidade da regiões anular e central. Estes parâmetros são calculados conforme o apresentado anteriormente.
 - g) taxa global de desaparecimento ou formação de cada produto nas duas regiões.
 - h) calor de reação nas regiões centro e anel.
 - i) massa específica, vazão mássica e velocidade superficial do gás, fluxo de sólidos, massa de catalisador, área das regiões centro e anel
 - j) as equações diferenciais de balanço de massa e energia para a região central, as equações diferenciais de balanço de massa para os componentes gasosos da região anular, e as equações algébricas de balanço de massa para os componentes sólidos e temperatura na região anular.
- 3) No final de cada incremento calcula-se:
 - k) temperatura e concentração de carbono e hidrogênio da região anular de forma iterativa. Quando adota-se este procedimento deve-se recalcular os itens a, b, c, d, h somente para a região anular.
 - l) temperatura e concentrações médias para cada secção transversal baseado nas áreas de cada região.

5.4 Análise dos resultados

Os gradientes de temperatura e concentração ao longo do *riser* são bem menos acentuados que no regenerador de leito fluidizado, pois neste último, o leito é mais concentrado em partículas, e o teor de oxigênio no gás e a concentração de coque no catalisador são maiores.

No leito arrastado ascendente, as reações homogêneas de oxidação do monóxido de carbono podem se tornar mais importantes, visto que as temperaturas são maiores e o leito mais poroso.

Como mencionado anteriormente, a porosidade do leito influencia de forma significativa os perfis de temperatura e concentração dos componentes ao longo do reator, de forma que a estimativa precisa deste parâmetro é fundamental. A figura 5.1 mostra o efeito da porosidade do leito nos perfis de concentração de oxigênio no *riser*. A sensibilidade seria ainda maior se não houvesse a prévia regeneração no leito fluidizado.

Inicialmente, os 3 métodos apresentados para a determinação dos perfis axiais de porosidade serão utilizados no modelo PFR pseudo-homogêneo, e os resultados obtidos serão

comparados, a fim de se obter o procedimento que consiga representar, de melhor forma possível, a fração volumétrica de sólidos do reator que se deseja simular.

Quando se adotou o método 1, que corresponde ao modelo de Wong *et al.* (1992), o parâmetro $U_{s\infty}$, que segundo Weinstein e Li (1989) corresponde à velocidade terminal do sólido, foi calculado de duas formas diferentes. Inicialmente utilizou-se o método de Foust *et al.* (1982) apresentado no apêndice D, e em seguida usou-se a própria expressão de Weinstein e Li (1989). A utilização de uma ou outra forma de se calcular $U_{s\infty}$ quase não traz diferenças nos perfis de porosidade ao longo do riser, como pode ser notado na figura 5.2. Observa-se que as porosidades preditas tem valores elevados.

Quando o método 2 é utilizado, é necessário determinar o fator *slip*, que pode ser calculado a partir da equação de Patience *et al.* (1992), ou simplesmente ser considerado igual a 2. Nos dois casos obtêm-se valores de porosidade que não se alteram muito ao longo do reator, visto que o método prediz porosidade na região de fluxo totalmente desenvolvido, não levando em conta os efeitos de aceleração das partículas à entrada do reator, e os efeitos de desaceleração das partículas causados por equipamentos com configuração de saída abrupta. A pequena variação de porosidade na direção axial se dá devido às variações na temperatura, que reflete em alterações nas velocidades superficiais do gás e terminal do sólido. Os perfis de porosidade para estes dois casos pode ser visto na figura 5.4 e 5.3 respectivamente.

Quando se calcula o perfil de porosidade do leito utilizando-se o método 3 e a equação de velocidade *slip*, obtêm-se valores de porosidade variando próximo de 0.9, como pode ser visto na figura 5.5.

Também neste caso, as flutuações ao longo do leito são devido a apenas alterações na temperatura através do reator.

Baseado em medidas experimentais de densidade de leito obtidas da unidade industrial de regeneração da Petrobrás, foi possível concluir que os valores de porosidade obtidos utilizando-se o método 1 são os que mais se adequam à simulação do riser.

Quanto maior a altura do leito, menos significativa deve ser a zona de aceleração das partículas. A partir do gráfico 5.2 pode-se observar que a zona de aceleração das partículas corresponde a uma pequena fração do reator, que se estende do início do reator ($z = 6.7$ m) até aproximadamente $z = 7.5$ m de leito. Esta pequena quantidade de leito (cerca de 1 m) responsável pela aceleração dos sólidos é característica de reatores industriais, devido a suas grandes dimensões.

O efeito da porosidade média no perfil de concentração é mais significativo que o efeito da variação da porosidade ao longo do leito, ou seja, um perfil de concentração de oxigênio obtido quando se utiliza um perfil de porosidade do leito cujo valor médio é cerca de 0.8, não é muito diferente daquele obtido quando se usa porosidade média igual a 0.8. Entretanto, os perfis de concentração de O_2 gerados quando se adota porosidade média

de 0.8 ou 0.9 são bastante diferentes entre si. Desta forma, é mais interessante utilizar correlações que gerem perfis de porosidade, que representem coerentemente o reator a ser simulado, de forma quantitativa do que qualitativa.

Uma vez determinado a maneira de se expressar o perfil de porosidade ao longo do leito, traça-se curvas de concentração e temperatura, a fim de verificar como se comporta o reator de fluidização rápida. O gráfico 5.6 corresponde a variação de concentração dos componentes gasosos dos dois vasos de regeneração. Os primeiros 0,475m do reator correspondem à região dos jatos. A partir deste ponto tem início o reator de leito fluidizado, que se estende até $x = 6,7\text{m}$. Nesta região, a composição do gás muda mais rapidamente na fase emulsão do que na fase bolha. Uma concentração média, baseada na fração volumétrica destas duas fases é usada para representar o perfil. À 6,7m de altura tem início o reator de fluidização rápida. A concentração de monóxido de carbono é muito pequena ao longo de todo reator, porque a reação de oxidação homogênea do CO foi considerada.

A figura 5.6 mostra ainda, o perfil de temperatura do leito obtido quando a temperatura de alimentação do gás e do sólido são 477 e 813 K, respectivamente. A geração de calor a partir das reações químicas é mais efetiva no início do reator.

A conversão mássica de carbono e hidrogênio ao longo do regenerador é mostrada na figura 5.7. A taxa de consumo de hidrogênio é mais rápida que a do carbono, sendo que à saída do reator, praticamente todo o hidrogênio já está consumido. Este fato concorda com observações experimentais de literatura de que na queima do coque, a oxidação do hidrogênio é mais rápida que a do carbono.

Os dados de entrada utilizados para a geração dos gráficos deste capítulo encontram-se na tabela 5.1.

Tabela 5.1: Condições de operação e dimensões do reator

Q_s	Q_g	P	C_c	n	D_p	ρ_s	N_o	D_{rlf}	D_R	H_{rlf}	H_R	D_o
300.00	31.53	3.90	0.0090	0.67	72.00	1540	970	5.18	2.74	6.71	24.76	0.01905

O modelo *core-annulus*, visto na secção 5.2.2, foi resolvido utilizando-se modelo de fluxo empistonado e de mistura perfeita para os sólidos na região anular. Apesar das equações de balanço de massa do carbono e hidrogênio e balanço de energia serem diferentes em cada uma das formas adotadas para se representar a região anular, os resultados obtidos foram praticamente iguais nos dois casos. No modelo *core-annulus* considerando mistura perfeita para sólidos na região anular, as equações (5.30), (5.31) e (5.32) são resolvidas a cada passo interno da Runge-Kutta. Desta forma, apesar da idealização da região anular ser diferente em cada um dos casos, o procedimento de cálculo utilizado quando se assume modelo CSTR para esta região, faz com que o *annulus* seja caracterizado por uma sequência de reatores CSTR's em série, cujo comportamento é análogo ao de um reator PFR.

A variação da porosidade na direção radial vai gerar gradientes de concentração e temperatura ao longo do diâmetro do leito. As reações químicas serão mais efetiva na região anular, onde a porosidade é menor.

Como visto anteriormente no procedimento que determina o raio da região central e as porosidades das zonas centro e anel, foram utilizadas duas maneiras de se calcular a porosidade da região anular. Como mencionado, a suposição de ser a porosidade do anel igual a de mínima fluidização não é muito precisa, pois a correlação de E_{mf} apresenta valores baixos. Utilizando-se dados da Petrobrás e a correlação de E_{mf} apresentada no capítulo 3, valores da porosidade do anel calculadas ficaram em torno de 0.4.

Como calcula-se simultaneamente o raio da região central e as porosidades do centro e anel, e estas duas últimas variáveis são função da porosidade média na secção transversal do leito, observa-se que a porosidade do anel é inversamente proporcional ao diâmetro da região central. Desta forma, quando a correlação de E_{mf} é utilizada, a razão entre a área da região central e a área total da secção transversal do reator é bem maior do que a obtida quando se utiliza a equação de Zhang *et al.* (1991) para representar a porosidade do anel. Além disso, quando a correlação de E_{mf} é utilizada, para compensar os baixos valores de porosidade no anel, a porosidade na região central acaba ficando bastante elevada. Isto significa que em uma pequena fração do reator, as taxas de reação química são bastante altas, e na maior parte do leito as taxas de reações são baixas.

Este gradiente de porosidade radial encontrado, quando se considera a porosidade do anel igual a de mínima fluidização, parece ser bastante elevado. Para uma porosidade média na direção radial de aproximadamente 0.88, tem-se que a porosidade do anel é cerca de 0.4, ao passo que a da região anular é de aproximadamente 0.99. Esta diferença é ainda maior quando a porosidade média é maior, por exemplo, 0.96. Neste caso, a porosidade no anel varia em torno de 0.4, ao passo que a do centro vale cerca de 0.997, com uma razão entre as áreas de secção transversal do *core* e total de aproximadamente 94%.

Quando a expressão de Zhang *et al.* (1991) é adotada, os valores de porosidade anular obtidos são bem maiores (cerca de 0.82, quando a porosidade média é de aproximadamente 0.88). A porosidade no centro varia em torno de 0.99, existindo portanto um gradiente radial de porosidade bem menos acentuado. Para um diâmetro total do equipamento de 2.74 m tem-se um diâmetro da região central de aproximadamente 1.61 m, existindo portanto um anel de cerca de 50 cm de espessura em torno do *core*.

A figura 5.8 mostra o consumo de oxigênio ao longo do *riser* nas regiões central e anular quando a equação (5.35) é adotada. Os perfis seriam diferentes se a porosidade do anel fosse considerada a mesma da de mínima fluidização, como pode ser visto na figura 5.9. Neste gráfico observa-se que a fração molar de oxigênio diminui de maneira bastante acentuada na região anular quando se considera porosidade do anel igual a de mínima fluidização, devido aos baixos valores obtidos pela equação de E_{mf} .

Quando se usa o modelo *core-annulus*, uma concentração média, baseada nas áreas de

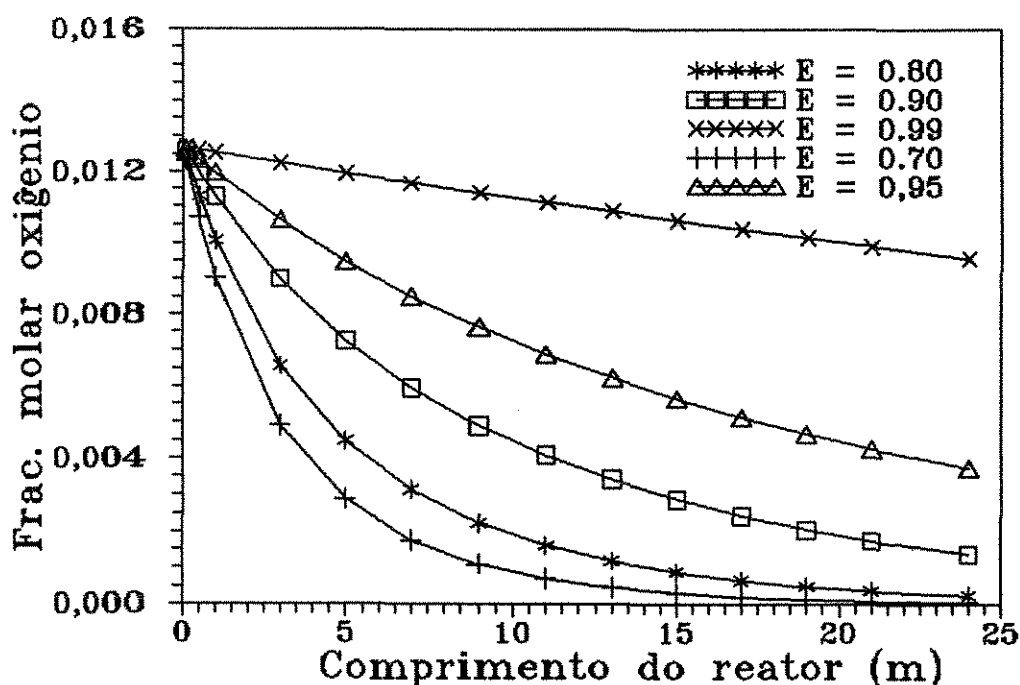


Figura 5.1: Efeito da porosidade do leito nos perfis de concentração de oxigênio

secção transversal das duas regiões é calculada com a finalidade de comparar os resultados deste modelo com os do modelo de uma região.

Pelas figuras 5.8 e 5.9, observa-se que os perfis médios de fração molar de oxigênio são mais próximos dos obtidos pelo modelo PFR pseudo-homogêneo, quando a equação de Zhang *et al.* (1991) é adotada para a determinação da porosidade anular.

Com base nisto, pode-se concluir que a utilização de uma correlação que expresse o perfil radial de porosidade para determinar a porosidade do anel é mais adequada que a utilização de uma correlação de porosidade de mínima fluidização.

A vantagem do modelo *core-annulus* em relação ao modelo PFR pseudo-homogêneo está no fato de que ele consegue prever valores de concentração e temperatura em duas regiões radialmente diferentes do reator, sem as desvantagens de um modelo usual de duas dimensões, em relação à complexidade de solução e ao tempo de processamento.

A utilização de um modelo convencional de duas dimensões, que consiga determinar perfis radiais de temperatura e concentração ao longo de toda extensão do raio do reator, é desnecessária no caso de reatores tipo *riser*; uma vez que já foi mostrado experimentalmente que as variações na direção radial dos parâmetros na região central (*core*) são muito pequenas. Desta forma, o modelo *core-annulus* parece ser suficiente para determinar as variações radiais.

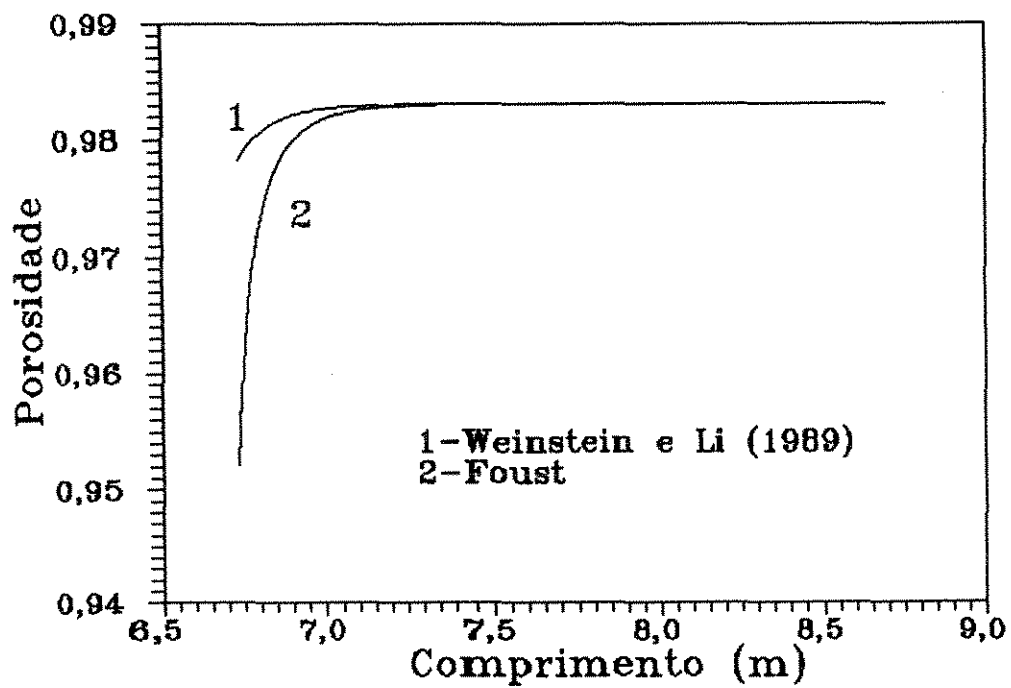


Figura 5.2: Efeito da expressão de velocidade terminal no método 1 de cálculo da porosidade

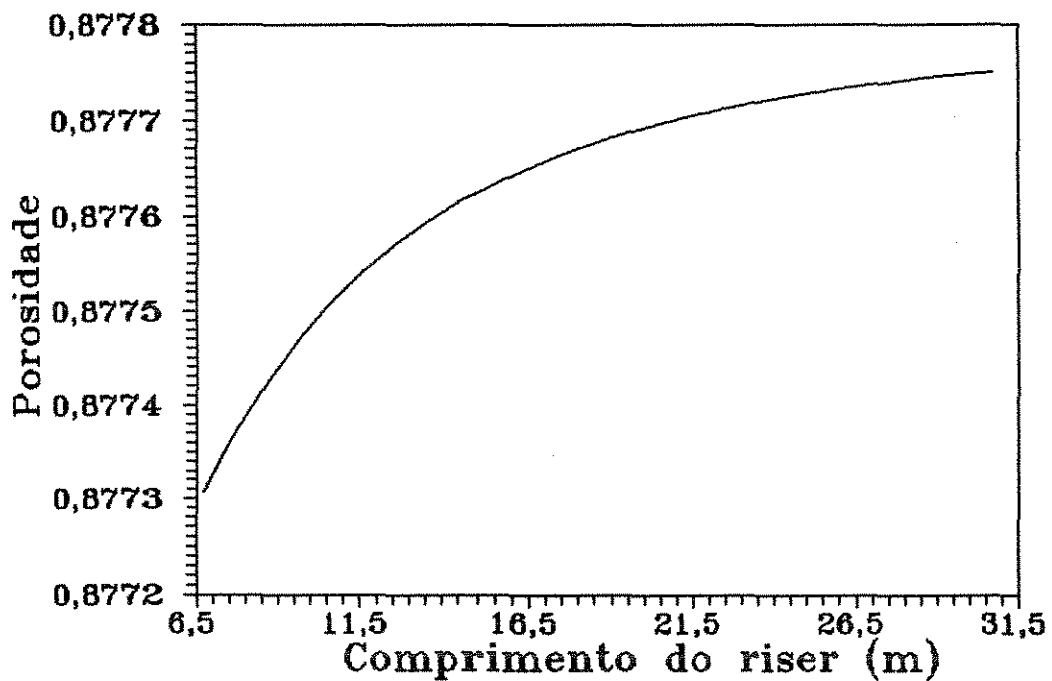


Figura 5.3: Perfil de porosidade quando se adota o método 2 e $\phi = 2$

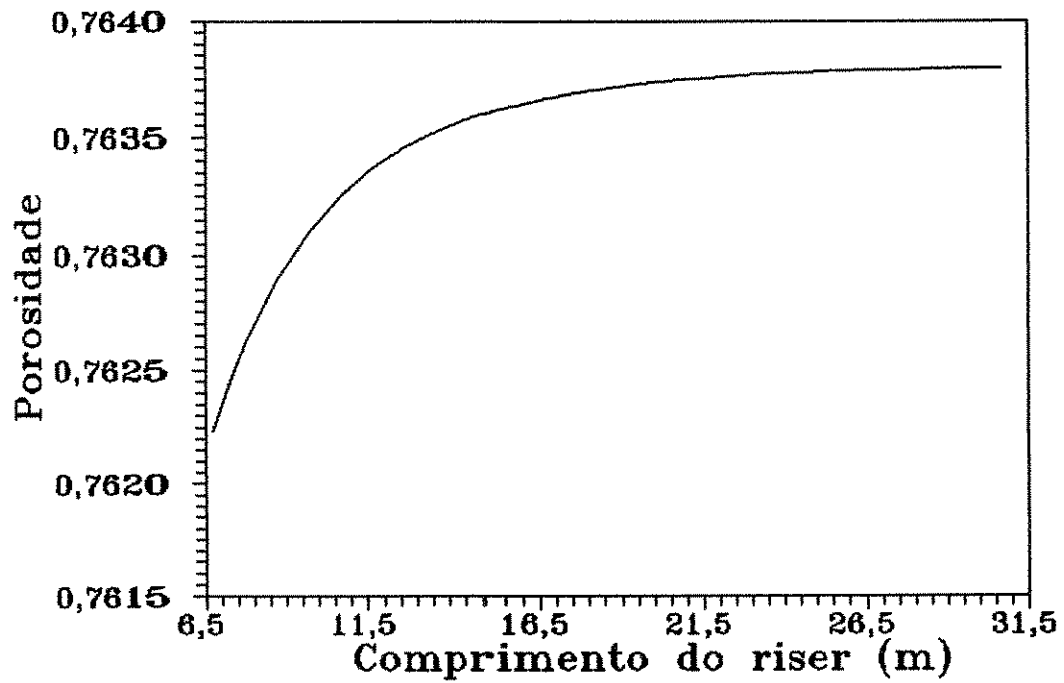


Figura 5.4: Perfil de porosidade quando se adota o método 2 e ϕ função no número de Froude

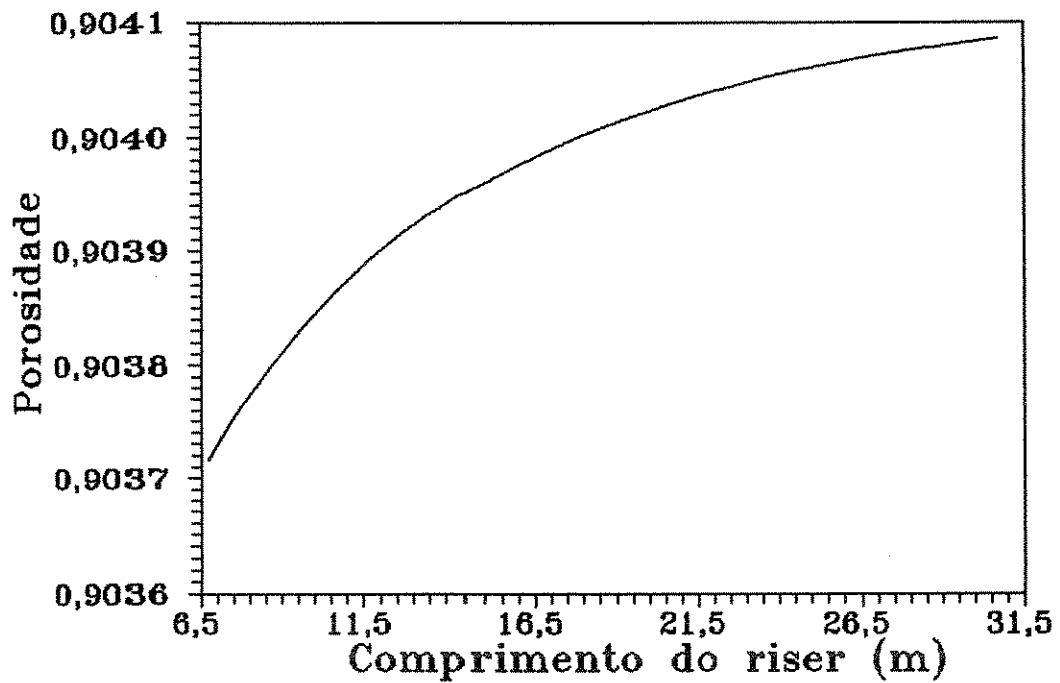


Figura 5.5: Perfil de porosidade quando se adota o método 3

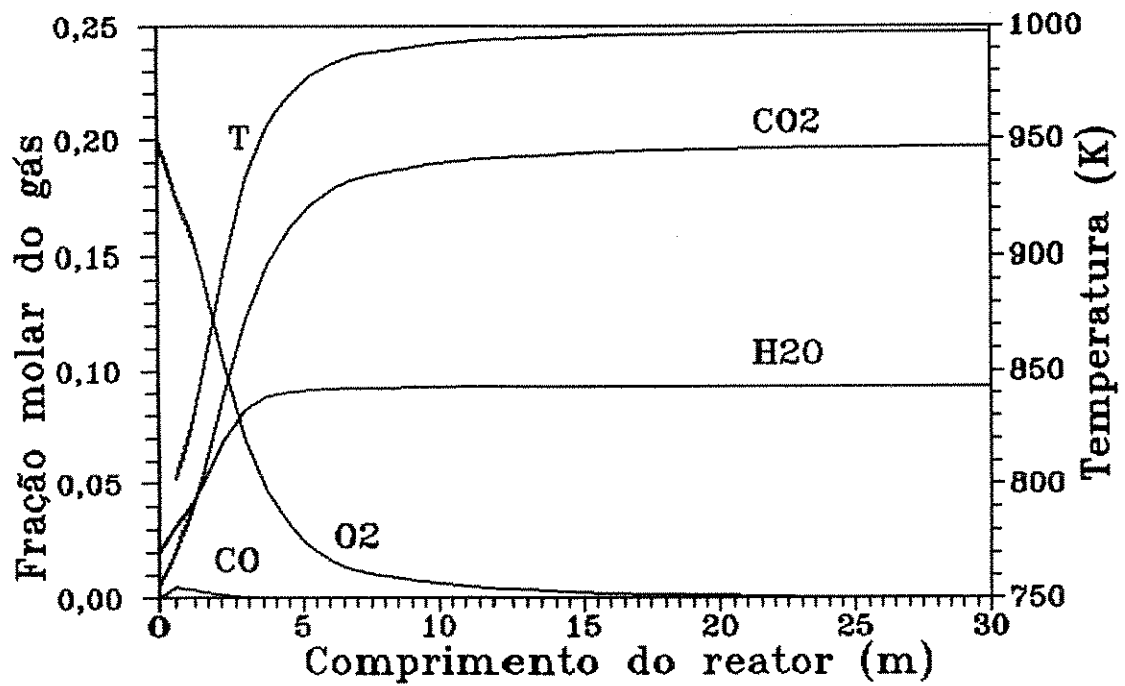


Figura 5.6: Composição média dos gases e temperatura ao longo dos dois vasos de regeneração

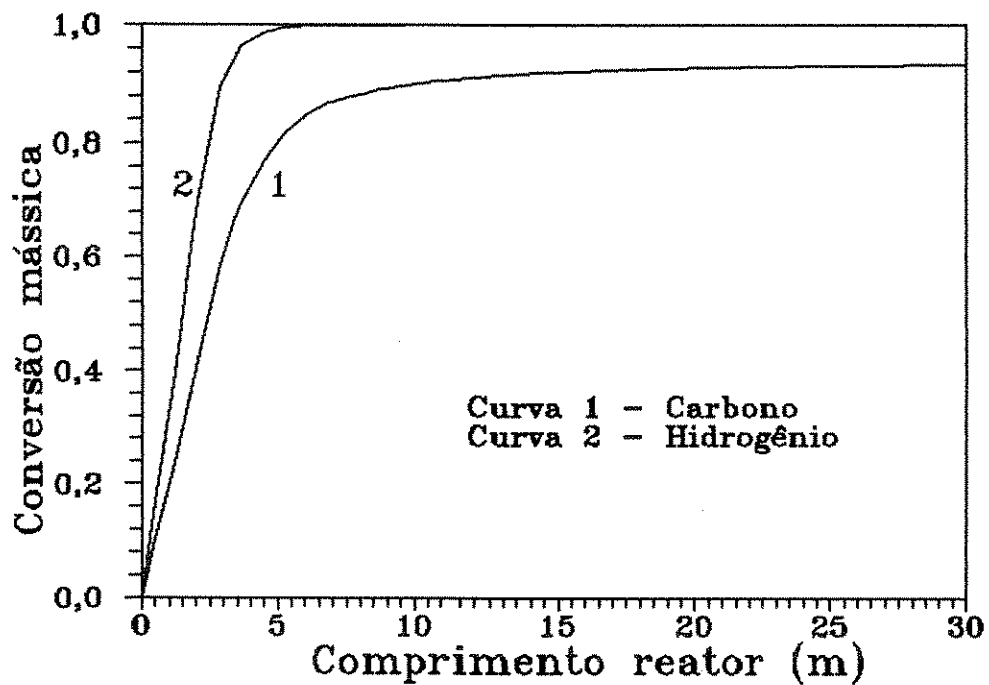


Figura 5.7: Conversão de carbono e hidrogênio ao longo dos dois vasos de regeneração

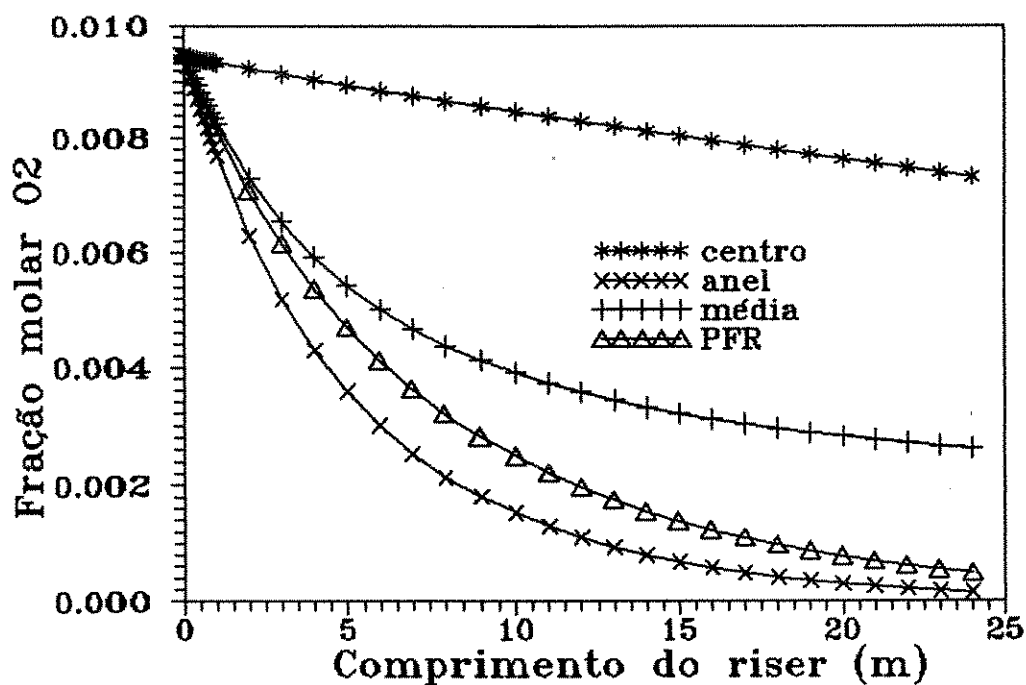


Figura 5.8: Perfil de O₂ para modelo PFR e *core-annulus*, quando se usa eq. de Zhang *et al.* (1991) para se determinar E_a

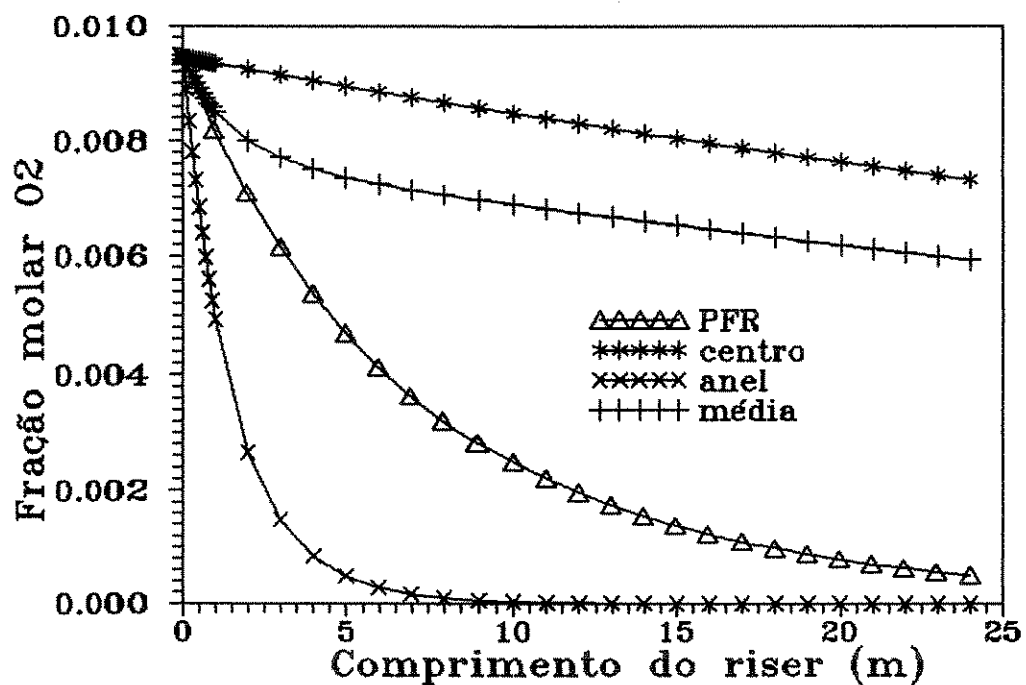


Figura 5.9: Perfil de O₂ para modelo PFR e *core-annulus*, quando se usa eq. de E_{mf}

5.5 Conclusão

Neste capítulo, um reator tipo *riser* foi modelado como um regenerador de partículas de catalisador utilizadas no craqueamento catalítico do gasóleo.

Primeiramente, assumiu-se modelo PFR pseudo-homogêneo, e em seguida, um modelo *core-annulus* foi desenvolvido. Neste segundo caso, considerou-se modelo de mistura perfeita e modelo de fluxo empistonado para as partículas da região anular. Apesar da idealização do *annulus* ser diferente em cada um dos modelos, os resultados mostraram-se iguais.

Um estudo de alguns métodos para a determinação do perfil da porosidade axial do leito foi realizado, sendo adotado para simulação do reator o método 1, baseado no procedimento de Wong *et al.* (1992).

Uma maneira de se determinar as porosidades nas regiões central e do anel, além do diâmetro da região central foi apresentada. Este procedimento permite calcular a porosidade da região anular utilizando um perfil radial de porosidade, ou considerando a porosidade desta região igual a de mínima fluidização. A primeira maneira foi adotada, pois os valores de porosidade de mínima fluidização calculados eram baixos. Além disso, os perfis de concentração e temperatura obtidos do modelo PFR pseudo-homogêneo se aproximam mais daqueles obtidos pelo modelo *core-annulus* quando se usa perfil radial de porosidade, do que quando a porosidade do anel é fixa e igual à de mínima fluidização.

O modelo *core-annulus* é bastante interessante na modelagem de reatores tipo *riser*, pois é capaz de prover informações tão importantes quanto um modelo de duas dimensões, apresentando simplicidade na solução numérica e baixo tempo de processamento, compatível ao do modelo de uma dimensão.

Capítulo 6

Modelo heterogêneo

6.1 Introdução

Nos capítulos anteriores, para a modelagem do dois vasos de regeneração assumiu-se um sistema pseudo-homogêneo, onde as concentrações dos componentes e temperatura eram consideradas as mesmas tanto na superfície da partícula como no seio da solução. A presença de partículas na solução era levada em consideração apenas através do termo de porosidade utilizado nas equações do modelo.

Entretanto, quando as reações químicas ocorrem muito rapidamente e são altamente exotérmicas, pode haver alguma diferença entre as condições na superfície do sólido e no seio da solução. Neste capítulo, o efeito de se considerar o modelo da partícula será avaliado.

Na secção 6.2, serão apresentadas algumas hipóteses de modelos heterogêneos presentes na literatura. Posteriormente, na secção 6.2.1, um modelo que considera a retração do catalisador, baseado no modelo de Shettigar e Hughes (1972), será desenvolvido. O objetivo principal da utilização deste modelo será observar o efeito de se considerar a diminuição do diâmetro da partícula de catalisador (causada pelo consumo da camada de coque) ao longo do reator, a fim de se verificar se esta variação é um fator importante na modelagem. Será feito também um estudo paramétrico, a fim de observar o efeito de alguns parâmetros do modelo, como coeficiente de transferência de calor entre gás e sólido e área interfacial entre as duas fases, nas predições.

Na secção 6.2.2 um segundo modelo heterogêneo, que assume que a reação química ocorre em toda a dimensão do catalisador, e que não existe diminuição no raio da partícula, será desenvolvido. Neste modelo, ao contrário do que ocorre no apresentado na secção 6.2.1, serão consideradas além da queima do carbono, as reações heterogêneas de oxidação do hidrogênio e oxidação homogênea e heterogênea do monóxido de carbono.

Ainda na secção 6.2.2, o modelo heterogêneo sem retração do catalisador será aplicado às regiões de bolhas e jatos do reator de leito fluidizado, e ao reator de fluidização rápida.

O método de solução empregado, os resultados obtidos e as conclusões deste capítulo encontram-se nas secções 6.3, 6.4 e 6.5 respectivamente.

6.2 Modelos da partícula de catalisador

Para reações muito rápidas, com significativo efeito térmico, pode ser necessário distinguir entre as condições do fluido e superfície do catalisador.

Bondi *et al.* (1962) discutem a rápida desativação de catalisadores de 80 microns de diâmetro utilizados no craqueamento catalítico. Em um dos seus modelos, comenta o comportamento de uma partícula num regenerador de leito fluidizado que está à temperatura do leito e depois penetra em uma bolha de ar, que é uma região de alta concentração em oxigênio. A taxa de produção de calor na partícula será maior, devido ao alto teor de coque no sólido. Esta geração de calor fará com que a temperatura na partícula fique maior que a do leito. No balanço de energia realizado no catalisador, além dos termos de geração de calor por combustão, transferência de calor entre o sólido e o gás e o termo de acúmulo de energia na partícula, caracterizado pelo calor específico do sólido, considera-se também a transferência de calor por radiação.

Em um segundo modelo, Bondi *et al.* (1962) assumem que existam gradientes de temperatura internos à partícula. A equação diferencial de temperatura para o sólido torna-se então uma equação diferencial parcial. Entretanto, apesar deste último modelo ser mais elaborado, concluem que a solução mais simples, que não considera gradiente na partícula, é considerada adequada, em vista de outras incertezas.

Em relação ao balanço de massa, consideram que a resistência difusional fora da partícula é negligenciável. Isto é justificado, pois o coeficiente de difusão externo é 50 vezes maior que o interno. Na equação de temperatura, a resistência dominante é a de fora da partícula, pois agora a condutividade externa é menor que a interna.

Baseado nestas observações, os modelos heterogêneos desenvolvidos neste capítulo, não levarão em consideração os gradientes de temperatura internos ao catalisador. A alta condutividade térmica e pequeno diâmetro do sólido torna esta hipótese possível. A pequena dimensão do catalisador e a conclusão do trabalho de Bondi *et al.* (1962) também fizeram com que se assumisse a não existência de perfis internos de concentração na partícula. Como a resistência difusional mássica externa é bem menor que a interna, e esta última foi negligenciada, o modelo heterogêneo aqui desenvolvido irá assumir que a concentração de reagentes e produtos gasosos seja a mesma no seio da solução e na partícula de catalisador.

Hughes (1984) afirma que, nas reações de regeneração de catalisadores com coque, o termo de acúmulo pode ser geralmente desprezado na equação de balanço de massa, entretanto, para o balanço de energia a situação é diferente. O termo de acúmulo no balanço de energia muitas vezes é comparável, em magnitude, ao calor de reação. Portanto, o uso de balanço térmico em estado estacionário não permite considerar o efeito térmico capacitivo do sólido.

Como o acúmulo de massa e os efeitos de difusão mássica externos e internos no catalisador não são fatores importantes, será adotado nos modelos desenvolvidos neste capítulo, um modelo pseudo-homogêneo em relação ao balanço de material, como feito anteriormente nos capítulos 4 e 5. Desta forma, os modelos heterogêneos serão caracterizados pelo desenvolvimento de uma equação de balanço de energia para a partícula e uma para a fase gasosa.

Um grande número de modelos tem sido proposto na literatura para resolver processos não catalíticos gás-sólido. Todos eles podem ser divididos em dois grupos gerais: modelos homogêneos e modelos de retração do centro. Alguns modelos merecem ser mencionados:

Modelo homogêneo: Ocorre quando a cinética química é a etapa controlante. Os reagentes gasosos difundirão na partícula e a taxa da reação vai variar com o raio do sólido, gerando um perfil radial de concentração.

"The sharp interface retracting core model": Quando a temperatura aumenta, a taxa da reação cresce exponencialmente e a difusão passa a ser a etapa controladora do processo. Desta forma, os reagentes gasosos serão consumidos imediatamente na zona da reação. A zona da reação consiste de uma casca esférica movendo-se da superfície do sólido para o centro, com a redução do reagente sólido.

"The retracting core model": As duas situações mencionadas acima são casos extremos. O mais comum é quando as duas etapas, difusão e reação desempenham um papel importante. Bowen e Cheng (1969) assumiram uma zona de reação de pequena espessura entre o centro que não reage e a camada de produtos (finite thickness reaction zone). Isto significa que o reagente gasoso que chega até o catalisador é difundido até a zona de reação onde é consumido.

"The particle pellet model": Na prática, as pequenas partículas porosas muitas vezes se aglomeram formando um grão maior (*pellet*). O modelo assume que a reação ocorre dentro das partículas que compõe o *pellet*. O transporte dos reagentes gasosos para as partículas se dá via poros interpartículas dentro do *pellet*. A difusão do gás nos macroporos (entre os *pellets*) causa a variação nas taxas de reação das partículas de acordo com a acessibilidade do reagente gasoso. Desta forma, a reação é menos eficiente nas partículas que se localizam no centro do *pellet*.

Nos modelos da partícula desenvolvidos neste capítulo, não será considerada a contribuição de transferência de calor por radiação, analogamente ao que acontece com os

modelos de partícula para regeneradores de catalisador desenvolvidos por Hughes (1984). Os efeitos de sinterização nas partículas também não serão levados em consideração. Segundo Hughes (1984), em um regenerador de craqueamento catalítico, a temperatura no sólido aumenta de forma significativa, porém normalmente não é alta o suficiente para causar sinterização no catalisador, devido a boa capacidade de transferência de calor do sistema do regenerador de leito fluido.

Na seção 6.2.1 será desenvolvido um modelo heterogêneo para simular o comportamento de um regenerador de partículas de catalisador, que se baseia no "retracting core model" apresentado por Sherttigar e Hughes (1972). Na seção seguinte, 6.2.2, um segundo modelo da partícula será desenvolvido, o qual considera que o diâmetro do sólido se mantém constante.

6.2.1 Modelo heterogêneo de retração do centro do catalisador

Neste modelo, assume-se que a reação química não esteja ocorrendo de forma uniforme em toda a partícula de catalisador. Corresponde ao típico "retracting core model". O objetivo principal do desenvolvimento deste primeiro modelo heterogêneo é verificar o efeito de se considerar a variação do diâmetro do catalisador a medida que a reação se processa.

Neste modelo assume-se que a reação química esteja ocorrendo na estreita camada "z" da partícula, entre um centro que não reage e uma zona de difusão, como pode ser visto na figura 6.1.

Para o caso do processo de regeneração, esta zona de reação corresponde à camada de coque que se deposita sobre a partícula de catalisador.

Nas suposições de Shettigar e Hughes (1972), está a hipótese de que o modelo aplica-se para o caso de reações de primeira ordem com respeito ao gás e sólido. Outras considerações são feitas no modelo:

- 1) A zona de reação é suficientemente pequena para assumir que os perfis de concentração de gás e sólido são lineares, isto é:

$$C'_A = \left(\frac{r - r_c}{z} \right) C_{Ai} \quad (6.1)$$

$$C_S = \left(1 - \frac{r - r_c}{z} \right) C_{S0} \quad (6.2)$$

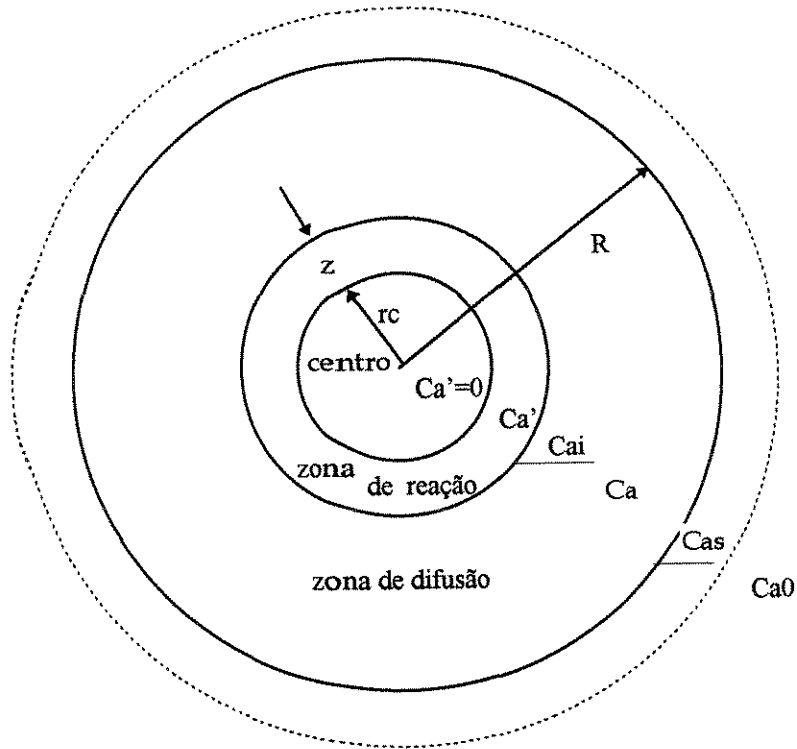


Figura 6.1: Esquema considerado no modelo para uma partícula de catalisador

onde:

C_A = concentração do componente A

C_{A0} = concentração de A no seio da solução

C_{As} = concentração de A na superfície externa do sólido

C_{Ai} = concentração do componente A no gás na interface entre a zona de reação e difusão [gmol/cm³]

C'_A = concentração do componente A na zona de reação [gmol/cm³]

C_S = concentração do sólido [gmol/cm³]

C_{S0} = concentração inicial do sólido [gmol/cm³]

r_c = raio do centro que não reage

r = coordenada radial

- 2) A camada da partícula onde ocorre a reação é muito menor que o raio do catalisador, ou seja:

$$Rz/r_c \ll 1 \quad (6.3)$$

- 3) O material sólido está uniformemente distribuído através da partícula, ou seja:

$$\frac{W}{W_0} = \left(\frac{r}{R}\right)^3 \quad (6.4)$$

onde:

W = peso do reagente sólido na partícula no tempo t

W_0 = valor inicial de W

R = raio externo da partícula

O balanço de material para o reagente gasoso A na zona de difusão sob condições de pseudo estado estacionário é:

$$D_{eA} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = 0 \quad (6.5)$$

onde:

D_{eA} = difusividade mássica efetiva [cm^2/s]

Esta equação deve ser resolvida utilizando-se as seguintes condições de contorno:

- em $r = R$

$$D_{eA} \left(\frac{dC_A}{dr} \right) = K_{mA} (C_{A0} - C_{As}) \quad (6.6)$$

- em $r = r_c + z$

$$C_A = C'_A = C_{Ai} \quad (6.7)$$

- em $r = r_c + z$

$$\frac{dC_A}{dr} = \sigma \frac{dC'_A}{dr} \quad (6.8)$$

onde:

C_{A0} = concentração do componente A no seio da solução [gmol/cm^3]

C_{As} = concentração do componente A na superfície do sólido [gmol/cm^3]

K_{mA} = coeficiente de transferência de massa [cm/s]

σ = razão do gradiente de concentração do fluido na interface entre as zona de reação e zona de difusão, pelo gradiente linear através da zona de reação.

A taxa de reagente sólido consumido na zona de reação é dado por:

$$kC_A C_S 4\pi r^2 dr \quad (6.9)$$

onde k é a constante da taxa da reação e $4\pi r^2 dr$ corresponde ao volume do anel onde a reação está se processando.

A taxa de reação total na partícula é obtida pela integração desta expressão entre os limites r_c e $r_c + z$, com a utilização das hipóteses dadas pelas equações (6.1), (6.2) e (6.3), como pode ser visto em Shettigar e Hughes (1972):

$$\frac{4\pi}{6} r_c^2 z k C_{A0} C_{Ai} \quad (6.10)$$

onde:

$$\frac{C_{A0}}{C_{Ai}} = 1 + \Phi \left[\delta + (\delta)^2 \left(\frac{1}{Sh^*} - 1 \right) \right] \quad (6.11)$$

$$z = \left(\frac{6n\sigma D_{eA}}{kC_{S0}} \right)^{\frac{1}{2}} = \sigma R / \Phi \quad (6.12)$$

sendo:

$$\Phi = R \left(\frac{kC_{A0}\sigma}{6nD_{eA}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

n = razão estequiométrica (mol sólido/ mol gás)

δ = raio adimensional da região central (r_c/R)

Sh^* = número de Shewood modificado, ($K_{mA}R/D_{eA}$)

A partir da equação (6.4):

$$\frac{W}{W_0} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 + \frac{z}{2} \left(\frac{r_c^2}{R^3} \right) \quad (6.13)$$

Diferenciando a equação (6.13) com respeito ao tempo e desprezando a distância z , a taxa da reação torna-se:

$$-\frac{dW}{dt} = 4\pi r_c^2 C_{s0} \left(-\frac{dr_c}{dt}\right) \quad (6.14)$$

onde:

$$C_{s0} = \frac{W_0}{\left(\frac{4\pi}{3} R^3\right)} \quad (6.15)$$

Manipulando as equações (6.10) e (6.14) e eliminando C_{Ai} e z através do uso das equações (6.11) e (6.12) respectivamente, uma expressão para a taxa de diminuição do raio da zona de reação $\delta (= \frac{r_c}{R})$ pode ser obtida:

$$-\frac{d\delta}{dt} = \frac{nD_{eA}C_{A0}}{C_{s0}R^2} \left\{ 1 / \left[\frac{1}{\Phi} + \delta + \delta^2 \left(\frac{1}{Sh^*} - 1 \right) \right] \right\} \quad (6.16)$$

A dedução, com mais detalhes, da equação (6.16) pode ser vista em Shettigar e Hughes (1972). Esta equação será resolvida simultaneamente com as equações de balanço de energia da partícula e da fase fluida.

Assumindo um aumento de temperatura uniforme através do sólido, o balanço de energia para uma única partícula pode ser representado por:

$$\frac{4\pi R^3}{3} \rho_s C_p \frac{dT}{dt} + 4\pi R^2 h T = Q \quad (6.17)$$

onde:

$$Q = (-\Delta H) 4\pi C_{s0} R^3 \delta^2 \left(-\frac{d\delta}{dt}\right) \quad (6.18)$$

sendo:

h = coeficiente de transferência de calor gás-filme [cal / (cm² C seg)]

C_p = calor específico do sólido cal/ (g C)

No modelo apresentado por Shettigar e Hughes (1972), o termo T representa a diferença de temperatura entre o sólido e a fase gasosa. Desta forma:

$$T = T_s - T_g$$

Como no trabalho de Shettigar e Hughes (1972) é considerado que temperatura do fluido não se altere com o tempo, a variação de T com o tempo equivale à própria mudança da temperatura do sólido, ou seja:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT_s}{dt}$$

Como no caso do regenerador de leito fluidizado e leito arrastado ascendente, que estão sendo simulados, a temperatura do gás não se mantém fixa, a equação (6.17) foi alterada:

$$\frac{4\pi R^3}{3} \rho_s C_p \frac{dT_s}{dt} + 4\pi R^2 h(T_s - T_g) = Q \quad (6.19)$$

Na equação (6.19), o primeiro termo representa a acúmulo de energia na forma de calor na partícula de catalisador, o segundo, diz respeito à transferência de calor do sólido para a fase fluida. O terceiro termo representa a geração de calor via reação química de combustão do coque, e é obtido pela multiplicação da entalpia de reação pela expressão do consumo do reagente, dado pela equação (6.14).

Como no *riser* e no regenerador de leito fluidizado as partículas não se mantêm fixas, é possível transformar a variável independente tempo, das equações (6.16) e (6.19), na variável independente que represente o comprimento do reator. Para isto, supondo que a velocidade de ascensão do sólido se mantém constante, pode-se afirmar que:

$$v_{sol} = \frac{z}{t}$$

onde:

v_{sol} = velocidade de ascensão do sólido

z = distância percorrida pelo sólido, que corresponde ao comprimento do reator

t = tempo de permanência do sólido no reator

Diferenciando esta equação tem-se que:

$$dt = \frac{dz}{v_{sol}}$$

Desta forma, pode-se substituir o termo $d\delta/dt$ da equação (6.16) por $v_{sol}d\delta/dz$, e o termo dT_s/dt da equação (6.19) por $v_{sol}dT_s/dz$. Então, as expressões (6.16) e (6.19) podem ser reescritas respectivamente como:

$$-v_{sol} \times \frac{d\delta}{dz} = \frac{nD_{eA}C_{A0}}{C_{S0}R^2} \left\{ 1 / \left[\frac{1}{\Phi} + \delta + \delta^2 \left(\frac{1}{Sh^*} - 1 \right) \right] \right\} \quad (6.20)$$

$$v_{sol} \times \frac{4\pi R^3}{3} \rho_s C_p \frac{dT_s}{dz} + 4\pi R^2 h(T_s - T_g) = Q \quad (6.21)$$

A velocidade do sólido será calculada mediante o tempo de residência da partícula de catalisador no regenerador. Então:

$$v_{sol} = \frac{H}{TR}$$

onde:

H = altura regenerador

TR = tempo de residência

As equações (6.20) e (6.21) podem ser resolvidas simultaneamente com o balanço de energia da fase fluida. O balanço térmico no fluido não é realizado no trabalho de Shettigar e Hughes (1972), pois é assumido que a temperatura do gás se mantém constante, e portanto se constitui numa contribuição deste trabalho.

Como mencionado anteriormente, no caso do reator de fluidização rápida e de leito fluidizado borbulhante, usados para simular o regenerador de craqueamento catalítico, existe um aumento na temperatura do gás ao longo do reator. Este gradiente de temperatura é devido à transferência de calor da partícula de catalisador para a fase gasosa, que ocorre principalmente no início do reator. A temperatura de entrada do sólido é mais elevada que a do fluido, além disso, o calor liberado pelas reações heterogêneas de queima do coque são maiores que o calor liberado pela oxidação homogênea do CO, devido às baixas temperaturas de entrada do gás de combustão. A medida que se avança axialmente no reator, a temperatura do fluido vai ficando cada vez mais elevada, fazendo com que a reação homogênea fique cada vez mais importante, o que contribui também para o aumento de temperatura do gás. Desta forma, um balanço de energia para o fluido no regenerador se faz necessário.

O balanço de energia na partícula terá a mesma forma, independente do reator que se esteja simulando, porém o balanço de energia do fluido é função do regenerador que se está modelando. Como o objetivo principal do desenvolvimento deste primeiro modelo heterogêneo é o de verificar a importância de se considerar ou não a diminuição do raio do catalisador através do consumo do reagente sólido, este modelo será desenvolvido para o regenerador de leito fluidizado que não distingue a região dos jatos do resto do reator. O segundo modelo heterogêneo apresentado na seção 6.2.2, será aplicado tanto para o regenerador de leito fluidizado, como para o *riser*. O balanço de energia para o gás num reator de leito fluidizado pode ser expresso como segue:

$$\frac{Q_g \times C_{p_g} dT_g}{\Omega dz} = h(T_s - T_g)a_v \quad (6.22)$$

onde:

Q_g = vazão mássica de gás [kg/s]

a_v = área interfacial entre as fases gasosa e particulada por meio da qual ocorre a troca de calor [m_p^2/m_r^3]

Ω = área da secção transversal do reator

A primeira preocupação em relação à utilização deste modelo está no fato dele necessitar de vários parâmetros cuja quantificação pode trazer incertezas. É o caso de termos como: D_{eA} , a_v , h , Sh^* , Φ . Isto é especialmente crítico por estar se trabalhando com a equação diferencial da variação do raio da partícula de catalisador, cujo diâmetro já é muito pequeno (72×10^{-6} m). Para minimizar as fontes de erros, o problema será resolvido por partes.

Caso (1) - Inicialmente, tenta-se avaliar o comportamento das curvas de variação de temperatura da partícula apresentadas em Hughes (1984), quando uma partícula é introduzida na fase gasosa cuja temperatura é constante e igual a temperatura inicial do sólido. Desta forma, parâmetros como a_v não precisam ser calculados, uma vez que o balanço para o fluido não será necessário nesta fase inicial. Para isso, impõem-se que a variação do raio do catalisador com o tempo seja constante. Assume-se que no início do reator δ seja igual a 1, e à saída, após o consumo do regente sólido, δ é igual a 0.2. Desta forma, como a altura do regenerador de leito fluidizado vale 6.71m, então:

$$\frac{d\delta}{dz} = \frac{1 - 0.2}{6.71 - 0} = -0.12$$

Como δ varia linearmente ao longo de regenerador, tem-se:

$$\delta = f(z) = 1.0 - 0.12z$$

Essa última consideração faz com que não seja necessário calcular a derivada de δ através da equação (6.16), e conseqüentemente, parâmetros como D_{eA} , Φ , Sh^* . Desta forma, foi possível analisar o efeito isolado do coeficiente de transferência de calor entre o sólido e gás nos perfis de temperatura do catalisador.

As expressões de $\frac{d\delta}{dz}$ e δ são substituídas na equação de balanço de energia da partícula, cuja forma final para este primeiro caso pode ser vista a seguir:

$$v_{sol} \frac{4\pi R^3}{3} \rho_s C_p \frac{dT_s}{dz} + 4\pi R^2 h (T_s - T_g) = 0.12 v_{sol} (-\Delta H) 4\pi C_{s0} R^3 (1.0 - 0.12z)^2 \quad (6.23)$$

A equação (6.23) é calculada juntamente com as equações de balanço para os componentes sólidos e gasosos apresentadas no capítulo 4 para o caso do modelo de duas regiões. Observa-se que o modelo de Shettigar e Hughes (1972) subestima a geração de calor via reação química, pois como pode ser visto na equação (6.23), somente a oxidação do coque é

levada em consideração, não sendo utilizado os termos de geração de calor via oxidação do hidrogênio e monóxido de carbono. Apesar disso, estas taxas de reação são consideradas nas equações de balanço de massa, no modelo desenvolvido.

A primeira estimativa do valor do coeficiente de transferência de calor entre a partícula e o gás vem do próprio trabalho de Shettigar e Hughes (1972), onde:

$$h \times R = 1.6 \times 10^{-4} \text{ cal}/(\text{cm}^2 \text{ C seg})$$

O valor do raio da partícula de catalisador (R) utilizada por Shettigar e Hughes (1972), que é de 0.5 cm, deve ser substituído por 36 microns, que é o atribuído neste trabalho. Para satisfazer as dimensões das equações de continuidade e energia tem-se:

$$h = 4.8 \times 10^{-5} \left(\frac{\text{KJ}}{\text{m}^2 \text{ K seg}} \right)$$

A figura 6.2 mostra os perfis de temperatura do sólido ao longo do regenerador quando se utiliza dois valores para o coeficiente de transferência de calor com mesma ordem de grandeza do estimado previamente. O comportamento das curvas obtidas é parecido com o comportamento das apresentadas por Hughes (1984). Inicialmente tem-se um aumento acentuado na temperatura, pois as taxas de reação são maiores no início do reator, onde as concentrações de reagentes são maiores, elevando portanto, as taxas de produção de calor.

Outro fator que colabora para esta característica de aumento acentuado da temperatura do sólido é o fato de se considerar que a temperatura do gás é igual à temperatura de entrada da partícula. Se a temperatura do fluido fosse menor, que é o que acontece em geral nos regeneradores de catalisadores de craqueamento catalítico, a perda de calor do sólido para o gás iria tornar o perfil inicial mais suave, ou até mesmo decrescente, dependendo das condições de operação do reator.

Nota-se também através de figura 6.2, que as curvas apresentam um ponto de máximo. A medida que a reação se processa, a temperatura na partícula aumenta, aumentando portanto o gradiente de temperatura entre as duas fases, o que favorece o termo de transferência de calor sólido-gás, representado pelo segundo termo da equação (6.23). Por outro lado, a taxa de reação, e conseqüentemente a geração de calor, vai diminuindo, devido ao consumo dos reagentes. Os picos das curvas correspondem aos pontos onde o calor gerado por reação química é igual ao transferido do sólido para o gás. A partir deste ponto a temperatura do catalisador vai diminuindo, podendo chegar ao equilíbrio e atingir a temperatura do gás se o comprimento de leito e/ou o tempo de residência e/ou o coeficiente de transferência de calor forem suficientemente elevados.

Pela figura 6.2 observa-se que o local do ponto de temperatura máxima e a máxima temperatura do sólido atingida depende bastante do valor atribuído ao coeficiente de transferência de calor. Quanto menor h , maior o valor de T_{max} , e mais distante ele se encontra da entrada do reator, pois menos calor é transportado para o fluido.

Froment e Bischoff (1990) apresentam correlações para o cálculo do coeficiente de transferência de calor entre as fases. A expressão abaixo é utilizada quando a fase fluida é ar:

$$\frac{\alpha \times dp}{\lambda_g} = 0.017 \left(\frac{dp \times G}{\mu} \right)^{1.21} \quad (6.24)$$

onde:

μ = viscosidade do gás [kg/m × s]

dp = diâmetro da partícula [m]

G = fluxo mássico de gás (Kg s⁻¹ m⁻²)

λ_g = condutividade térmica do gás (KJ m⁻² s⁻¹ C⁻¹)

α = coeficiente de transferência de calor convectivo (KJ m⁻² s⁻¹ K⁻¹)

Esta correlação é baseada na suposição de que a temperatura do gás atinja a do sólido nos primeiros centímetros do reator.

Outra correlação apresentada por Froment e Bischoff (1990), para determinar o coeficiente de transferência de calor gás-sólido em leitos fluidizados, é a de Balakrishnan e Pei (1975):

$$j_H = 0.043 \left(\frac{d_p g (\rho_s - \rho_g) (1 - E)^2}{u_s^2 \rho_g} \right)^{0.25} \quad (6.25)$$

onde:

E = porosidade do leito fluidizado

u_s = velocidade superficial do fluido [m³/m²s]

j_H = fator de transferência de calor

$j_H = \frac{h_f}{c_p G} (Pr)^{2/3}$

sendo:

h_f = coeficiente de transferência de calor do filme que envolve a partícula [KJ/m²sK]

G = velocidade superficial mássica [Kg/m²s]

Pr = número de Prandtl

$Pr = \frac{c_p \times \mu}{\lambda}$

λ = condutividade térmica [KW/mK]

Caso (2) - Nesta segunda etapa, o balanço de energia da fase fluida é também incluído no conjunto de equações que descrevem o modelo. Da mesma forma que no caso 1, não foram consideradas as reações heterogêneas de oxidação do hidrogênio e monóxido de carbono. A oxidação homogênea do monóxido de carbono em fase gasosa será também desconsiderada.

A imposição sobre o perfil do raio adimensional da partícula (δ) continua. Na equação de balanço térmico do gás, o termo a_v , que corresponde a área interfacial entre as fases gasosa e particulada por meio da qual ocorre a troca de calor, não é facilmente determinado, representando um ponto de imprecisão no modelo. Como mencionado anteriormente, as finas partículas de catalisador se aglomeram nos vasos de regeneração, sendo a área interfacial real entre gás e sólido menor do que aquela que se baseia na área interfacial de cada partícula. Este parâmetro é característico de cada equipamento, dependendo das condições de operação e geometria do sistema. Froment e Bischoff (1990) apresentam um dado de área interfacial gás-sólido para leito fixo, e que corresponde à $324 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Para leito fluidizado, cujas partículas catalíticas são bem menores, este termo deve apresentar um valor maior.

O efeito da variação de a_v nos perfis de temperatura do gás e partícula foi estudado. Foram usados valores de área interfacial gás-sólido variando entre 400 e 1500, e os resultados são mostrados nas figura 6.3 e 6.4. Para todos os casos utilizou-se tempo de residência de 4 segundos, e o coeficiente de transferência de calor entre as duas fases igual à $0.002 \text{ kJ/m}^2 \text{ s K}$, que corresponde ao valor obtido da correlação (6.24).

Nota-se que quanto maior a área de troca, mais rapidamente as temperaturas do sólido e gás se aproximam. Para valores de a_v suficientemente elevados, logo no início do reator a temperatura do fluido se iguala a do sólido. Como toda geração de calor provém da reação que se dá sobre o catalisador, se a temperatura do gás atingir rapidamente a da partícula, a temperatura do sólido à saída do reator é maior, pois ao longo do reator as perdas de calor do sólido para o fluido são menores.

A figura 6.5 mostra os perfis de concentração mássica de carbono quando são utilizados os modelos pseudo-homogêneo isotérmico, pseudo-homogêneo adiabático e heterogêneo, todos eles desconsiderando a região dos jatos. Nos perfis de temperatura, nota-se que a temperatura do sólido não diminui devido ao contato com o ar mais frio. Isto faz com que as concentrações de carbono diminuam rapidamente quando o modelo heterogêneo é utilizado. Isto não se observa no modelo pseudo-homogêneo adiabático apresentado no capítulo 4, onde a temperatura do sólido diminui de 813 para aproximadamente 780K à entrada do reator. Esta queda na temperatura do sólido faz com que as taxas de reação (que são função da temperatura) fiquem menores, alterando a curvatura dos perfis no início do reator.

A figura 6.6 compara os perfis de temperatura para tempo de residência igual a 4s e $a_v = 1500$ com o perfil de temperatura do leito obtido através do modelo pseudo-homogêneo adiabático. Para todos os casos utiliza-se o modelo de duas regiões que não diferencia a fase jato. Nota-se que os perfis não divergem muito em relação aos valores obtidos. O modelo pseudo-homogêneo prevê maiores temperaturas à saída do reator, pois neste modelo, a oxidação homogênea do CO, que se torna importante à temperaturas mais elevadas, está sendo considerada.

No início do reator, a temperatura do sólido obtida pelo modelo heretogêneo é maior que a do leito obtida pelo pseudo-homogêneo. Apesar do sólido estar perdendo calor para o fluido, e não se considerar as oxidações heterogêneas do hidrogênio e CO, a taxa de combustão do coque, no caso do modelo heterogêneo, é calculada à temperatura da partícula, o que favorece a geração de calor por reação química. Por outro lado, no modelo pseudo-homogêneo, as taxas de reação são calculadas à temperatura média do leito, que é menor que a do sólido à entrada do reator, devido à troca térmica gás-sólido que ocorre no primeiro incremento do reator, e que reduz a temperatura do sólido de 813 para aproximadamente 780K.

Além dos parâmetros como o coeficiente de transferência de calor e área interfacial gás-sólido, outro termo necessita de um estudo de sensibilidade paramétrica. O efeito de se considerar a variação do diâmetro do catalisador a medida que a reação se processa, e que é o objetivo da secção 6.2.1, será abordado no próximo caso.

Caso (3) - Nos dois casos anteriores, impunha-se uma expressão que representava a taxa de decréscimo do raio adimensional da zona de reação (δ). Isto foi feito pois a equação (6.20) é a mais complexa do sistema de equações do modelo, no que diz respeito a determinação de parâmetros. Como pode ser observado na equação (6.20), parâmetros como D_{eA} , Φ , Sh^* , devem ser calculados de maneira precisa, a fim de se obter uma representação real da variação do diâmetro da partícula ao longo do reator.

No trabalho de Shettigar e Hughes (1972), é adotado um valor fixo de $5.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ para representar a difusividade efetiva. Entretanto, naquele trabalho, as partículas apresentam um diâmetro de 1 cm. O regenerador da unidade de craqueamento catalítico que está sendo simulado, opera com catalisadores de 72 microns de diâmetro, portanto o valor de D_{eA} deve ser reconsiderado.

Froment e Bischoff (1990) representa a difusividade efetiva em função do raio dos poros das partículas de catalisador. Quando o poro do sólido é muito pequeno, ou seja, da mesma ordem de grandeza das moléculas, tem-se a difusão configuracional. Esta situação é característica da difusão do ar através da estrutura lamelar do coque. Neste caso, a difusividade efetiva pode variar de 10^{-14} até $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, o que representa valores bem menores do que o utilizado por Shettigar e Hughes (1972). Apesar desta informação, existe ainda muita imprecisão em torno deste parâmetro, pois ele pode assumir uma faixa muito grande de valores. O procedimento adotado foi verificar o efeito da D_{eA} na equação (6.20) depois de se determinar os demais termos necessários à equação.

A partir do fluxo mássico das partículas e fluido, concentração mássica do coque, peso molecular do ar e fração molar de oxigênio no ar, determina-se n (razão estequiométrica, mol sólido/ mol gás).

$$n = \frac{300 \frac{\text{Kg catal.}}{\text{seg}}}{31.5 \frac{\text{K gar}}{\text{seg}}} \times \frac{0.009 \text{Kg coque}}{1 \text{Kg catal.}} \times \frac{1 \text{K mol coque}}{12.6 \text{Kg coque}} \times \frac{12 \text{Kg carbono}}{0.2 \frac{\text{kmol O}_2}{\text{kmolar}}} \times \frac{12.67 \text{Kg coque}}{12.67 \text{Kg coque}}$$

$$n = 0.9796 \frac{K \text{ mol carbono}}{K \text{ mol O}_2}$$

A partir da concentração mássica do coque, massa específica do catalisador e composição inicial do coque, determina-se a concentração molar do carbono à entrada do reator.

$$C_{s0} = 0.009 \frac{K \text{ g coque}}{K \text{ g catal.}} \times \frac{12 K \text{ g carbono}}{12.67 K \text{ g coque}} \times 1540 \frac{K \text{ g catal.}}{m_{\text{catal.}}^3} \times \frac{1 K \text{ mol carbono}}{12 K \text{ g carbono}}$$

$$C_{s0} = 1.0934 \frac{K \text{ mol carbono}}{m_{\text{catal.}}^3}$$

A concentração molar de oxigênio à entrada do reator é obtida a partir da lei dos gases ideais, sabendo que a fração molar inicial de O_2 é de 20%.

Outro parâmetro que afeta a equação que representa a variação do raio da partícula ao longo do reator é o módulo de Thiele (Φ). Como mostrado anteriormente, (Φ) é expresso por:

$$\Phi = R \left(\frac{k C_{s0} \sigma}{6n D_{eA}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

A constante da taxa de oxidação do coque é calculada baseado nos parâmetros cinéticos de energia de ativação e fator pré-exponencial apresentados na secção 4.4.2. Desta forma, utilizando os valores de n e C_{s0} calculados anteriormente, Φ ficará sendo função apenas da difusividade efetiva, podendo variar entre os limites apresentados abaixo:

$$\text{para } D_{eA} = 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}, \Phi = 15225.6$$

$$\text{para } D_{eA} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}, \Phi = 0.4815$$

Um último parâmetro que afeta a equação (6.20) é o número de Sherwood modificado (Sh^*). No trabalho de Shettigar e Hughes (1972) assume-se $Sh^* = 80.0$.

De todos os parâmetros que afetam a equação de decréscimo radial do catalisador, os que apresentam mais incertezas em relação a sua determinação são a difusividade efetiva e o número de Sherwood. Uma análise paramétrica, mantendo-se fixo o valor de D_{eA} e alterando-se Sh^* , mostrou que este último não afeta de forma significativa o perfil de δ , como pode ser visto na figura 6.7. Neste gráfico foi utilizado $D_{eA} = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Observa-se que as maiores alterações em δ ocorrem para maiores valores de Sherwood.

Através da figura 6.7, pode-se notar também que a redução no diâmetro do catalisador ocorre de maneira muito lenta, apesar de se usar um valor de difusividade que corresponde ao limite superior de D_{eA} para zeólitas. Através da equação (6.20) nota-se que a variação em δ é diretamente proporcional à difusividade efetiva. Desta forma, a medida que se diminui os valores de D_{eA} até chegar ao limite inferior para zeólita ($D_{eA} = 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$), a redução no diâmetro do catalisador vai se tornando cada vez menos significativo, mesmo

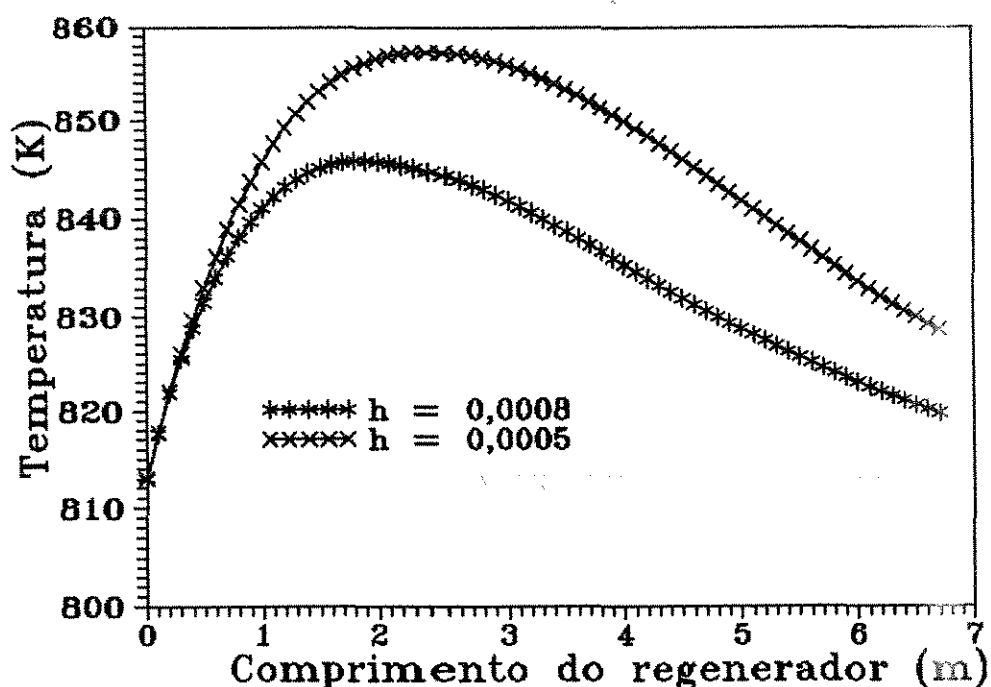


Figura 6.2: Perfis de temperatura do sólido, tendo o coeficiente de transferência de calor como parâmetro

quando se adota altos valores de Sherwood. Este efeito pode ser observado na figura 6.8, onde foi usado $Sh^* = 80$.

Através das figuras 6.7 e 6.8, pode-se concluir que, mesmo para as condições mais favoráveis à redução de δ , a variação do diâmetro do catalisador a medida que a reação se processa não é um parâmetro importante do modelo, pelo menos para as condições de operação do regenerador que se deseja simular.

Este fato, aliado aos problemas encontrados em relação à determinação de parâmetros necessários na resolução do sistema de equações diferenciais, levaram ao desenvolvimento de um segundo modelo heterogêneo.

Ao contrário do modelo de Shettigar e Hughes (1972), que subestima o calor total gerado por reação química, pois só considera o calor de oxidação do carbono, o modelo desenvolvido na seção 6.2.2, considera a oxidação heterogênea do carbono e hidrogênio, além da combustão homogênea e heterogênea do CO.

Neste segundo modelo, considera-se que a reação química heterogênea esteja ocorrendo em toda extensão do catalisador, e que seu diâmetro se mantenha fixo durante todo o processo de regeneração.

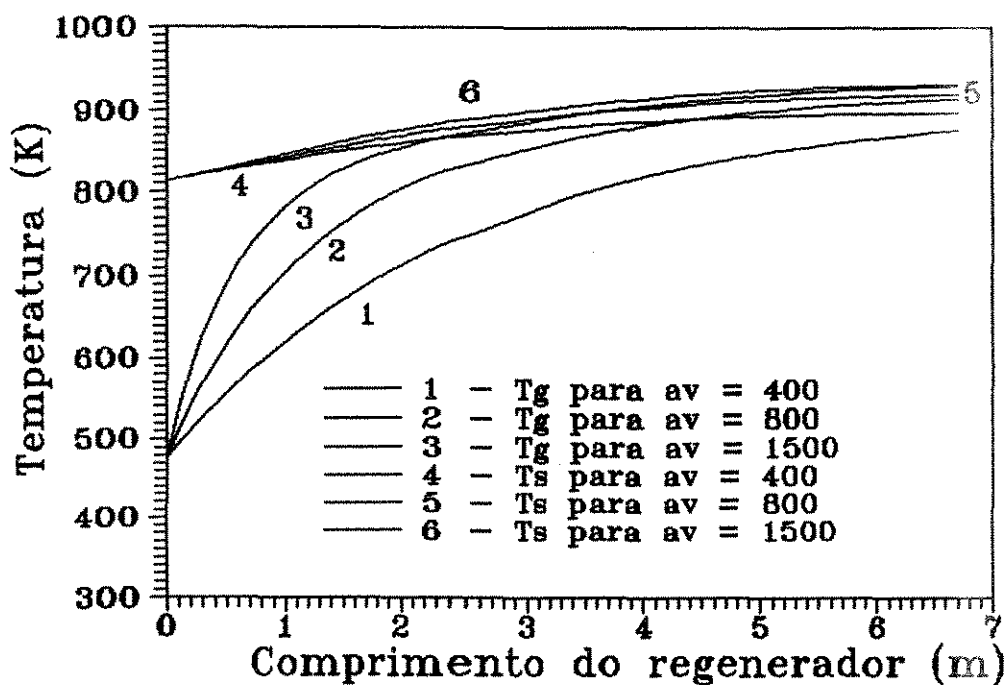


Figura 6.3: Perfis de temperatura do sólido e gás, tendo a área interfacial entre as fases como parâmetro

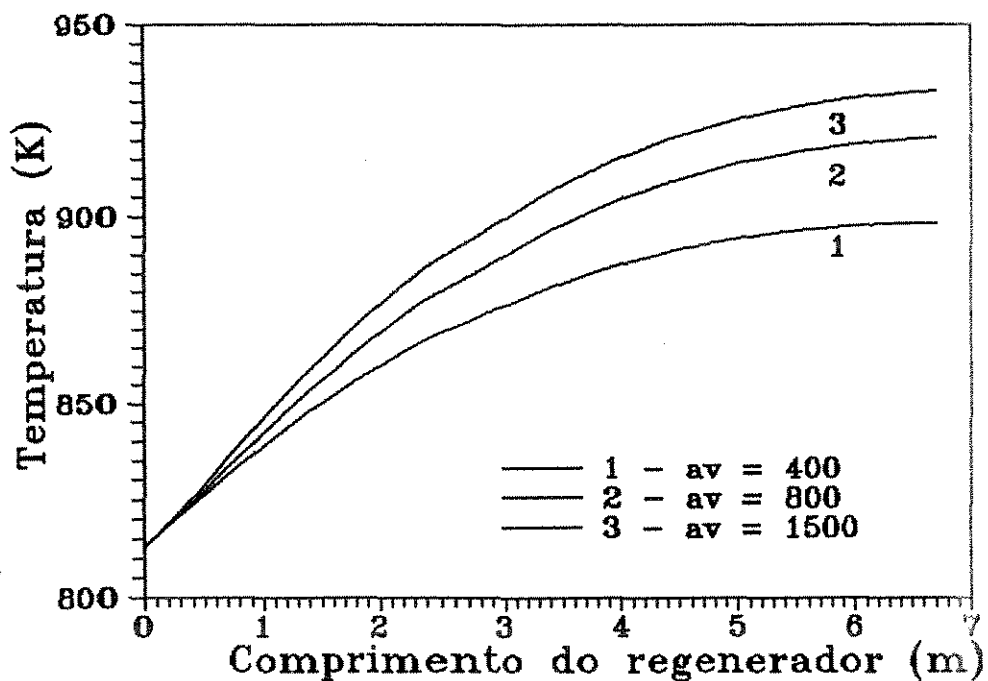


Figura 6.4: Perfis de temperatura do sólido, tendo av como parâmetro

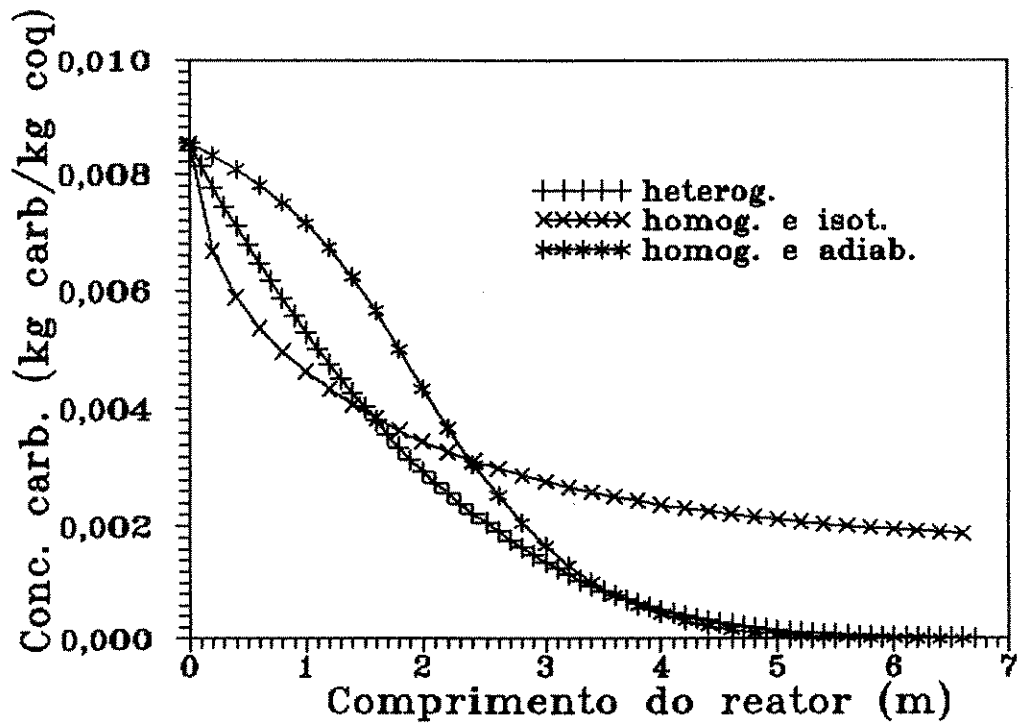


Figura 6.5: Perfis C para o modelo heterogêneo e homogêneo isotérmico e adiabático

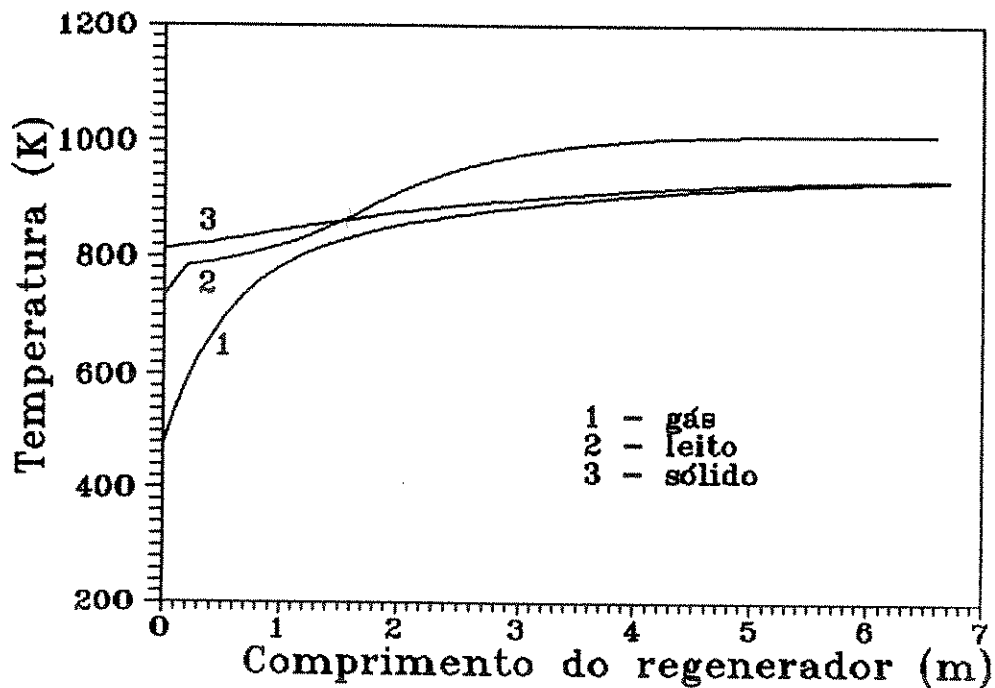


Figura 6.6: Perfis de T_s e T_g para o modelo heterogêneo e temperatura do leito para o modelo pseudo-homogêneo

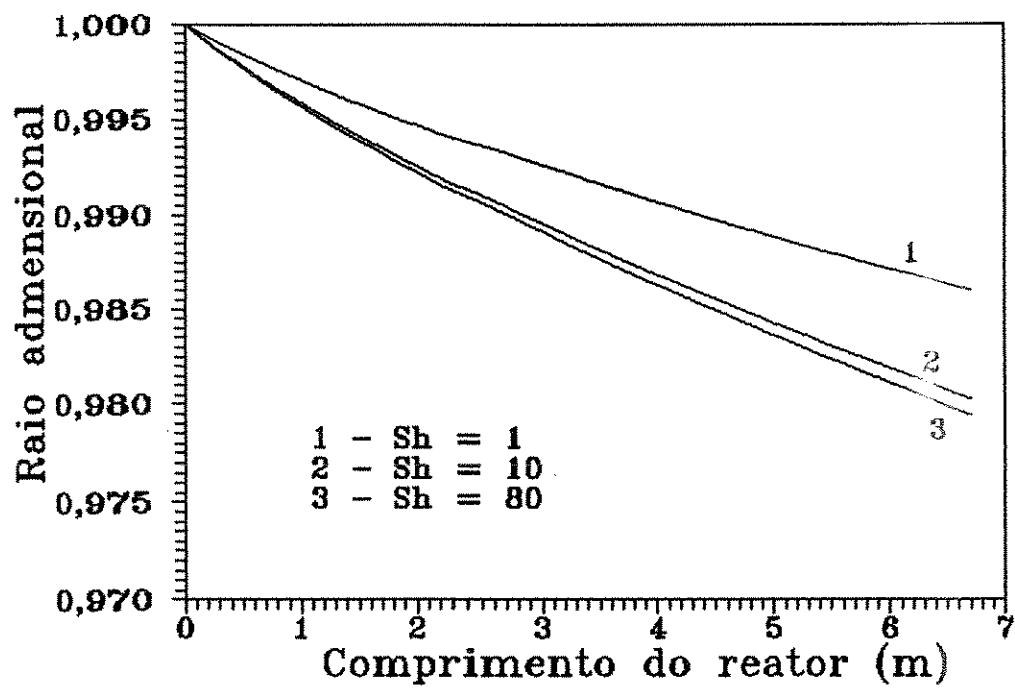


Figura 6.7: Perfil do raio adimensional do catalisador tendo Sh^* como parâmetro

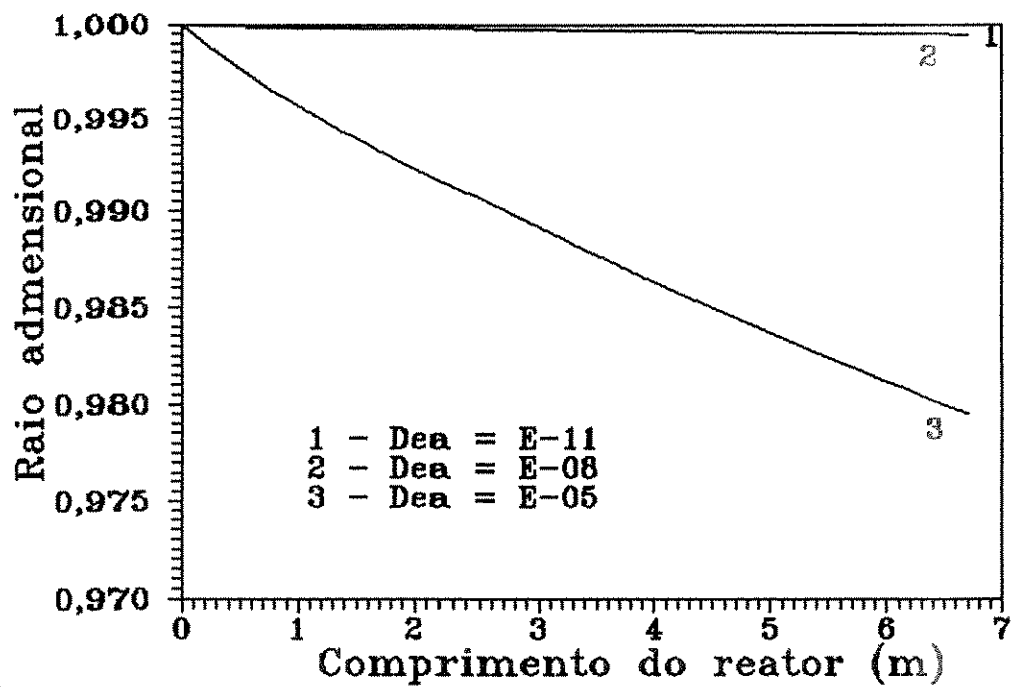


Figura 6.8: Perfil do raio adimensional do catalisador tendo D_{eA} como parâmetro

6.2.2 Modelo heterogêneo sem retração do catalisador

Este modelo heterogêneo será desenvolvido tanto para o regenerador de fluidização rápida, como para as regiões de jato e leito borbulhante do regenerador de leito fluidizado.

Para todos os casos, considera-se que a concentração dos componentes à superfície do sólido seja a mesma que a do seio da solução. Esta hipótese é bastante razoável, visto que existe maior resistência à transferência de massa no interior da partícula do que da superfície até o seio da solução, como pode ser visto em Bondi *et al.* (1962).

No caso da região das bolhas do regenerador de leito fluidizado, assume-se que a concentração da emulsão é a mesma da superfície do catalisador. Considera-se também neste caso, que a temperatura do gás é igual nas fases bolha e emulsão.

Floarea Straja (1989), em seu modelo pseudo-homogêneo para simular um reator de leito fluidizado, considera que a temperatura seja diferente nas zonas de bolha e emulsão. Entretanto, como foi mencionado na seção 4.2.3, a utilização de balanços de energia distintos para representar cada uma das duas fases, acarreta na necessidade de vários parâmetros do modelo de difícil quantificação. Este problema pode gerar imprecisões nos resultados frente à incerteza das correlações utilizadas para representar estes coeficientes. Desta forma, no modelo heterogêneo desenvolvido nesta seção, optou-se por utilizar um único balanço térmico para a fase gasosa, que representa as fases bolha e emulsão, uma vez que o regime hidrodinâmico em que se encontra o leito fluidizado propicia grande turbulência ao sistema.

Inicialmente, as expressões que representam as taxas de reação química serão revistas, com o objetivo de torná-las compatíveis com o modelo heterogêneo.

Na expressão da taxa de combustão do coque formulada por Moley e De Lasa (1987), e apresentada no capítulo 4, tinha-se:

$$r_c = \frac{k_c C_c^N C_{O_2}}{M_c} \quad (6.26)$$

onde

$$N = 1$$

Na equação (6.26), a constante da taxa tem dimensão $\frac{cm^3}{mol O_2 \times s}$, enquanto a concentração de oxigênio $\frac{mol O_2}{cm^3}$. Entretanto, em Moley e De Lasa (1987), esta expressão é usada em um modelo pseudo-homogêneo, de forma que as dimensões de volume destas duas variáveis se cancelam, e a taxa da reação é expressa por $\frac{molcoque}{gcatal.s}$. Isto significa que a dimensão de volume de k_c corresponde ao volume do reator (cm^3_{reator}), uma vez que a concentração dos componentes gasosos é dada em $gmol/cm^3_{reator}$.

Na expressão cinética de Faltsi-Saravelou e Vasalos (1991) apresentada também no capítulo 4, para caracterizar a oxidação heterogênea do monóxido de carbono, tinha-se:

$$r_4 = k_4 \times C_{CO} \quad (6.27)$$

Neste caso, a dimensão da constante da taxa é s^{-1} enquanto que a da concentração molar de CO é $\text{gmol CO} / \text{cm}^3_{\text{reator}}$. Desta forma, a taxa da reação está sendo calculada em termos da variação molar do componente por tempo em relação ao volume do reator.

No modelo heterogêneo que está sendo desenvolvido, o balanço térmico para o sólido está sendo realizado em uma única partícula de catalisador, de maneira que as taxas de reação e constantes das taxas devem ser expressas em relação ao volume do sólido, e não em relação ao do reator.

Desta forma, as taxas de consumo de carbono, hidrogênio, e monóxido de carbono apresentadas no capítulo 4, serão divididas por um termo que represente a fração volumétrica de sólidos no reator ($f(s)$). Este termo vai variar dependendo da região do regenerador que se está considerando.

Para região das bolhas do leito fluidizado:

$$f(s) = (1 - E_B) \times (1 - E_{mf})$$

Para região dos jatos (zona de mistura perfeita) do leito fluidizado:

$$f(s) = 1 - E_{mf}$$

Para o leito de fluidização rápida:

$$f(s) = 1 - E_r$$

onde:

E_r = porosidade do riser

E_B = fração volumétrica ocupada pelas bolhas no leito fluidizado

E_{mf} = porosidade de mínima fluidização.

Desta forma, os termos que representam as taxa de reação, utilizadas no balanço de energia da partícula de catalisador, tornam-se:

Combustão heterogênea do monóxido de carbono

$$r_4 = \frac{k_4 \times [CO]}{f(s)}$$

Combustão do carbono

$$r'_{car} = \frac{k_c \times [C_{car}]^N \times [O_2] \times \rho_s}{M_{car} \times f(s)}$$

Combustão do hidrogênio

$$r'_5 = \frac{k_5 \times [Chid] \times [O_2] \times \rho_s}{M_{hid} \times f(s)}$$

Todas estas taxas de oxidação heterogênea, com dimensão $Kmol/m^3 \text{ seg}$, são multiplicadas pela entalpia de reação para representar o calor gerado na partícula de catalisador através da reação química.

Modelo heterogêneo aplicado à região dos jatos do regenerador de leito fluidizado

Nesta etapa, o novo modelo *grid*, apresentado na seção 3.3.4 e desenvolvido no capítulo 4, será utilizado para representar o balanço de massa dos componentes sólidos e gasosos da região dos jatos.

Como discutido na seção 4.6, a grade distribuidora de ar do regenerador de leito fluidizado utilizado pela Petrobrás elimina a zona morta no início do reator. Desta forma, a região *grid* consiste basicamente da zona de mistura perfeita, com porosidade igual a de mínima fluidização.

No modelo *grid* heterogêneo desenvolvido nesta seção, será utilizado um balanço de energia para a fase gasosa e outro para a partícula de catalisador.

Balanço de energia na partícula

$$\rho_s C_{p_s} v_s \frac{dT_s}{dz} = (\sum r_i \Delta H_i) - h \times (T_s - T_g) a_v \quad (6.28)$$

onde:

- índice i = corresponde às reações heterogêneas de combustão do carbono, hidrogênio e CO
- h = coeficiente de transferência de calor gás-filme $[KJ/m^2_{part.} sK]$
- a_v = área interfacial entre as fases gasosa e particulada por meio da qual ocorre a troca de calor $[m^2_p/m^3_p]$

O termo do lado esquerdo da equação (6.28) representa o acúmulo de energia nas partículas de catalisador. Analogamente ao que ocorre no primeiro modelo heterogêneo apresentado, a variável independente tempo é substituída pela distância percorrida pelo sólido, através da velocidade de ascensão da partícula. O primeiro termo do lado direito da equação (6.28)

expressa o calor gerado pelas oxidações heterogêneas, enquanto o segundo, corresponde a transferência de energia entre as fases gasosa e particulada. A dimensão desta equação é $\text{KJ m}_p^{-3} \text{s}^{-1}$.

Balanco de energia no fluido

$$\frac{Fg \times Cp_g}{\Omega} \frac{dT_g}{dz} = h(T_s - T_g)a_v \times (1 - E_{mf}) + r_3(-\Delta H_3) \quad (6.29)$$

onde:

r_3 = taxa da reação homogênea de oxidação do CO [kmol/m^3]

ΔH_3 = entalpia de reação da oxidação homogênea do CO [kJ/kmol]

Ω = área de secção transversal do leito [m^2]

Fg = fluxo mássico do gás [kg/s]

O termo de transferência de calor gás-sólido que aparece no balanço de energia da partícula se repete também na equação (6.29). Neste caso entretanto, ele vem multiplicado pela fração volumétrica de sólido da região *grid*, uma vez que a dimensão desta equação é $\text{KJ m}_{\text{reator}}^{-3} \text{s}^{-1}$.

O calor gerado pela oxidação homogênea do monóxido de carbono e o fluxo de energia através do reator são expressos respectivamente pelos terceiro e primeiro termos da equação (6.29).

Nestes dois balanços de energia para a região *grid*, os parâmetros que geram mais incertezas são o tempo de residência do catalisador, o coeficiente de transferência de calor entre gás e sólido e a área interfacial entre estas duas fases. Esta situação irá se repetir no caso do regenerador de fluidização rápida e na região de bolhas do leito fluidizado. Desta forma, os coeficientes h e a_v serão agrupados em um único termo, e que será um parâmetro de ajuste do modelo.

Anteriormente, no modelo *grid* pseudo-homogêneo, assumia-se um comportamento de mistura perfeita também sob o ponto de vista térmico. Desta forma, as equações de balanço de massa e energia foram resolvidas de forma iterativa até se encontrar as concentrações e temperatura da zona *grid* do regenerador, as quais não variavam em toda a extensão da zona de mistura perfeita.

No modelo *grid* heterogêneo, as equações diferenciais (6.28) e (6.29) devem ser calculadas ao longo de toda a altura de penetração dos jatos. As concentrações dos componentes, que são funções da temperatura de operação, também vão variar. Desta forma, haverá perfis de concentração e temperatura do gás e sólido ao longo da zona *grid*. O método de solução empregado para resolução do modelo será visto posteriormente na secção 6.3.

Modelo heterogêneo aplicado à região de bolhas do regenerador de leito fluidizado

Para a região das bolhas, a equação de balanço de energia na partícula é a mesma aplicada à zona dos jatos. Em relação à fase fluida, o termo que representa a troca de calor entre as fases é alterado, uma vez que a fração volumétrica de sólidos nesta região muda.

Balanço de energia no fluido

$$\frac{Fg \times Cp_g}{\Omega} \frac{dT_g}{dz} = h(T_s - T_g)a_v(1 - E_B) \times (1 - E_{mf}) + r_3(-\Delta H_3) \quad (6.30)$$

Esta região do regenerador corresponde a zona mais rica em gás, devido à presença das bolhas no leito. Isso pode favorecer a oxidação homogênea do monóxido de carbono, e conseqüentemente a geração de calor expressa pelo último termo da equação (6.30).

Modelo heterogêneo aplicado ao regenerador de fluidização rápida

O modelo de fluxo empistonado apresentado na secção 5.2.1 será utilizado para caracterizar o balanço de massa para o reator de leito fluidizado circulante. Também neste caso, a equação de balanço de energia da partícula será a mesma adotada anteriormente. O balanço térmico para a fase gasosa pode ser representado como segue:

Balanço de energia no fluido

$$\frac{Fg \times Cp_g}{\Omega} \frac{dT_g}{dz} = h(T_s - T_g)a_v \times (1 - E_r) + r_3(-\Delta H_3) \quad (6.31)$$

Apesar das equações (6.31), (6.30) e (6.29) serem análogas, elas diferem entre si pois a transferência de energia gás-sólido e a taxa de oxidação homogênea são funções da fração volumétrica de gás presente em cada uma das regiões do regenerador.

6.3 Método de solução

Nesta secção serão apresentados os métodos de solução para o modelo heterogêneo aplicado ao regenerador de fluidização rápida e às regiões de jato e borbulhante do regenerador de leito fluidizado.

Região dos jatos

O sistema de equações a ser resolvido consiste das equações de balanço de massa (4.20) (4.21) e (4.22) e de balanço de energia (6.28) e (6.29). As duas últimas são equações diferenciais e são resolvidas pelo método de Runge-Kutta de Quarta Ordem. Desta forma, o cálculo da concentração dos componentes, que é função da temperatura, é feito a cada incremento do regenerador. Sendo assim, nas equações (4.20), (4.21) e (4.22), a concentração da zona morta é substituída pela concentração do incremento anterior e as taxas de reação são baseadas na massa de catalisador e o volume de cada incremento do reator. O seguinte procedimento foi adotado:

- 1) Lê-se as condições de entrada do regenerador, como fração molar do gás, temperatura do sólido e gás, composição do coque, etc.
- 2) Calcula-se as concentrações molares dos componentes gasosos, baseado na temperatura do gás; e a concentração do carbono e hidrogênio, baseado na composição do coque.
- 3) Usa-se o método de Runge-Kutta para resolver as equações diferenciais. A cada passo interno de integração, calcula-se os parâmetros do modelo como massa específica do gás, constantes da taxa da reação, calor específico da fase fluida, etc.
- 4) Baseado nos parâmetros previamente determinados e na temperatura do gás e partícula, resolve-se as equações de balanço de massa, também a cada passo interno de integração da Runge-Kutta. A concentração de oxigênio é determinada pelo método da Bissecção, da mesma forma como foi apresentado na seção 5.5.1. Em seguida as concentrações do carbono, hidrogênio, água, monóxido de carbono e dióxido de carbono são também determinadas.
- 5) As entalpias de reação e as funções (6.28) e (6.29) são calculadas. Os itens 3, 4 e 5 são repetidos até se atingir a altura de penetração dos jatos, que corresponde ao início da região das bolhas.

Região das bolhas

Para esta fase do regenerador, as equações que descrevem o modelo são os balanços de massa (4.15), (4.16), (4.17) e (4.18), e as equações (6.28) e (6.30). Resolve-se também pelo método de Runge-Kutta as quatro equações de balanço de massa para os componentes gasosos presentes nas bolhas e o balanço térmico. O seguinte procedimento foi utilizado:

- 1) Lê-se os dados de entrada, que neste caso, correspondem às condições de saída da região dos jatos.

- 2) A cada passo interno de integração do Runge-Kutta, calcula-se os parâmetros a serem utilizados nas equações de balanço e as concentrações dos componentes na fase emulsão. Analogamente ao que foi apresentado na secção 5.5.1, adota-se o método da Bissecção para determinar o teor de oxigênio na fase densa.
- 3) As equações diferenciais de balanço de massa para a região das bolhas e balanços de energia são então resolvidas pelo método de integração adotado.
- 4) Repete-se os itens 2, 3 e 4 até o final do reator de leito fluidizado.

Leito arrastado ascendente

O modelo heterogêneo que descreve o comportamento do reator de leito fluidizado circulante utiliza as equações de balanço de massa apresentadas na secção 5.2.1 (eq. (5.3), (5.4) e (5.5)). Neste caso, estas 6 equações diferenciais de balanço de massa são resolvidas simultaneamente com as equações (6.28) e (6.31) através do método de Runge-Kutta. O método de solução é parecido com aquele apresentado na secção 5.3. Calcula-se os parâmetros do modelo, inclusive a porosidade do leito, a cada passo interno do algoritmo de integração.

6.4 Análise dos resultados

Região dos jatos

Inicialmente, para a obtenção dos perfis de concentração e temperatura do gás e sólido a partir do modelo heterogêneo, considerou-se tempo de residência do catalisador na região dos jatos de dois segundos. Para o parâmetro que expressa a transferência de calor entre as fases (ha_v), utilizou-se valores de 10, 50 e 100.

A figura 6.9 apresenta as variações da temperatura do gás e sólido na região *grid* tendo ha_v como parâmetro. À entrada do reator, a temperatura da fase particulada é bem maior que a da fase gasosa. Desta forma, como a oxidação homogênea do monóxido de carbono não é efetiva na faixa de temperatura de entrada do fluido, todo aumento de temperatura do gás provém da transferência de calor do sólido. Este efeito é mais significativo quanto maior for ha_v , como pode ser observado na figura 6.9.

Para maiores coeficientes de transferência de calor (100 e 50 por exemplo), logo no início do reator, a temperatura do gás atinge valores que permitem que a oxidação homogênea do CO se torne eficiente. Neste momento, a maior contribuição para o gradiente positivo de temperatura do gás é a geração de calor por reação química, de forma que para ha_v igual a 100 e 50, em z aproximadamente igual a 0.3 metros, a temperatura do gás supera a do sólido.

Observando a figura 6.11, que mostra os perfis de fração molar do CO, nota-se que para o caso de $ha_v = 50$, a região onde o consumo deste reagente fica maior que sua produção ($z = 0.25$) corresponde ao ponto onde a temperatura do gás fica maior que a do sólido (ver figura 6.9). Este efeito é mais atenuado quando $ha_v = 100$, pois neste caso, o alto valor do coeficiente de transferência de calor não permite grandes diferenças de temperatura entre as fases.

No caso de $ha_v = 10$, a temperatura do gás não aumenta de forma significativa, de forma que a oxidação homogênea ocorre em pequenas proporções, o que reflete no perfil sempre ascendente do monóxido de carbono (ver figura 6.11).

A figura 6.11 mostra que após se atingir o ponto de máxima concentração, o consumo de CO é mais rápido quando ha_v é igual a 50, pois neste caso, a temperatura do gás e as concentrações de CO são maiores, o que favorece a oxidação homogênea. Este aumento na velocidade de reação explica as menores concentrações de CO obtidas a partir de $z = 0.425$ m. Observa-se também que quanto maior ha_v , menor é o pico de concentração, pois mais rapidamente atinge-se a temperatura do gás onde a oxidação homogênea passa a ser significativa.

Devido à escala da figura 6.9, os perfis de temperatura do sólido parecem ser coincidentes, entretanto, através da figura 6.10, nota-se que maiores coeficientes de transferência de calor favorecem o fluxo de energia, de forma que quanto maior ha_v , menor será a temperatura do sólido. Para $ha_v = 100$, no início do reator, a temperatura do sólido se torna um pouco menor que a da entrada, pois a perda de calor para a fase gasosa é maior que a geração de energia pelas oxidações heterogêneas.

Comparando-se os perfis para ha_v igual a 100 e 50 da figura 6.10, nota-se que no início do reator, onde a temperatura do sólido é maior que a do gás, um menor coeficiente de transferência de calor entre as fases permite que a temperatura do sólido se mantenha em valores maiores. Entretanto, por volta de $z = 0.25$ m, quando a temperatura do gás supera a do sólido (ver figura 6.9) maiores valores de ha_v vão favorecer o aumento da temperatura da fase particulada. Este efeito pode ser observado também na figura 6.10, quando a diferença de temperaturas do sólido para ha_v igual a 50 e 100 diminui.

Quando utiliza-se o modelo heterogêneo, as taxas de reação heterogêneas, como a oxidação do carbono, hidrogênio e CO, são calculadas baseado na temperatura do sólido, e as reações homogêneas, como a oxidação do CO, são calculadas à temperatura do gás. A figura 6.12 expressa a variação de concentração mássica de carbono tendo ha_v como parâmetro. Confrontando esta figura com o gráfico 6.10, observa-se que quanto maior a temperatura do sólido, maior serão as conversões, pois a oxidação heterogênea será mais efetiva.

A figura 6.13 mostra a variação da fração molar do dióxido de carbono ao longo da região dos jatos. Observa-se que no início, quando a maior fonte de CO₂ provém da oxidação do coque, menores valores de ha_v favorecem a formação deste produto, pois quanto menor

for ha_v maior será a temperatura do sólido. Entretanto, quando a oxidação homogênea do CO torna-se importante, a concentração de CO_2 no ar aumenta mais rapidamente. Este efeito pode ser observado pelos pontos de mudança de inclinação existentes nas curvas de CO_2 para ha_v igual a 100 e 50 em z aproximadamente igual a 0.30 m. A partir deste instante, a oxidação homogênea do CO é uma componente importante na geração total de CO_2 no reator, de maneira que quanto maior for a temperatura do gás, maior será a formação deste produto.

A produção de vapor de água no sistema vem da oxidação heterogênea do hidrogênio. Desta forma, quanto maior for a temperatura do sólido, mais efetiva será a reação. Este fato pode ser observado na figura 6.14, onde os perfis de H_2O obtidos tem grande afinidade com as curvas de temperatura do sólido.

O oxigênio consumido no regenerador provém das reações de oxidação do coque e oxidação homogênea e heterogênea do monóxido de carbono. Como visto na secção 4.4.3, a maior fonte de consumo de oxigênio provém da queima do carbono e hidrogênio. Desta forma, quanto maior for a temperatura do sólido, mais rapidamente o oxigênio reage. Este efeito pode ser observado na figura 6.15 que mostra a variação da fração molar do oxigênio ao longo da região dos jatos.

Os perfis mostrados acima são obtidos utilizando-se passo de integração $h = 0.01$ m. Resultados iguais são conseguidos para h dez vezes menor. No entanto, quando o passo de integração é 0.1, logo no primeiro incremento, a temperatura do gás sobe de 477K para 1156K. Isto mostra a importância deste parâmetro na modelagem, principalmente quando se trata de um modelo heterogêneo.

Neste modelo heterogêneo, outro parâmetro que traz incertezas é o tempo de residência do catalisador na região dos jatos. Um estudo paramétrico foi realizado utilizando-se tempos de residência de 1, 2 e 3 segundos. A influência da oxidação homogênea do monóxido de carbono em fase gasosa também foi verificada. Para isso, comparou-se os perfis de concentração e temperatura vistos anteriormente com os obtidos assumindo-se não existir a oxidação homogênea do CO. Este efeito e a influência do tempo de residência são mostrados num mesmo gráfico. Utilizou-se um coeficiente de transferência de calor (ha_v) igual a 100.

Sabe-se que quanto maior o tempo de residência (TR), mais eficientes são as reações químicas, pois por mais tempo os reagentes ficam em contato. Este efeito pode ser observado na figura 6.16, onde o sólido atinge maiores temperaturas quanto maior for TR, devido às altas taxas das reações exotérmicas. Isso reflete num maior consumo de reagentes, como mostra os perfis de oxigênio da figura 6.17. A situação é análoga nos casos do carbono e hidrogênio. A geração de produtos como água e CO_2 também é maior quanto maior for TR (vide figura 6.18).

Entretanto, pode ser notado que as alterações no tempo de residência não trazem mudanças significativas nos perfis de concentração. A figura 6.16 mostra que no início do reator,

a temperatura do sólido é praticamente a mesma para os diversos tempos de residência. Desta forma, nesta região do regenerador, onde as conversões são maiores devido às altas concentrações de reagentes, a taxa de reação é praticamente a mesma para qualquer que seja TR. Isso reflete em perfis de concentração coincidentes no início da região dos jatos, como pode ser visto nas figuras 6.17, 6.18 e 6.19.

A medida que se avança na coordenada axial, o tempo de residência tem cada vez mais influência na temperatura do sólido. Isto se reflete nas maiores divergências nos perfis de concentração no final da altura de penetração dos jatos. Entretanto, nesta região do regenerador, os reagentes já foram parcialmente consumidos, fazendo com que a influência da temperatura nas conversões não seja tão significativa.

Como visto na dedução do modelo heterogêneo, o tempo de residência é utilizado para determinar a velocidade de ascensão do sólido. Entretanto, pode-se determinar também a velocidade da partícula (v_s) a partir do fluxo mássico dos sólidos (F_s), massa específica do catalisador (ρ_s), área da secção transversal do reator (A_{reg}) e porosidade do leito (E), tal que:

$$v_s = \frac{\frac{F_s}{\rho_s}}{(1 - E)A_{reg}}$$

Entretanto, quando este procedimento é adotado, obtém-se um valor de velocidade da partícula muito baixo, que seria o equivalente a ter-se, pelo método de determinação de v_s usado anteriormente, um tempo de residência de aproximadamente 16 segundos. Este elevado tempo de residência faria com que quase toda a oxidação do coque se efetuasse somente na região dos jatos, o que na realidade, não ocorre.

A figura 6.22 mostra os perfis de temperatura do gás e sólido obtidos quando se utiliza TR = 16 e $ha_v = 100$. Observa-se que no início do reator a temperatura do sólido sobe muito lentamente, pois existe muita perda de energia para a fase gasosa. A partir do momento que as duas temperaturas se igualam, existe um aumento acentuado na temperatura das duas fases, que só vai se estabilizar no final da altura de penetração dos jatos, quando praticamente todo reagente foi consumido. Este comportamento vai gerar curvas de temperatura em forma de S. Os perfis de concentração (exceto CO) apresentam um comportamento similar, contendo também um ponto de inflexão, que reflete a variação na velocidade de reação em função da temperatura (veja figura 6.23).

Pelos resultados obtidos, conclue-se que este último método de determinação de v_s substitua a velocidade do sólido, superestimando as conversões.

A região dos jatos tem cerca de 0.5 metros, por isso um tempo de residência do catalisador de 1 a 3 segundos parece ser razoável. Como a análise paramétrica não mostrou grandes diferenças nos resultados entre 1, 2 e 3 segundos, adotou-se TR = 2.

Para determinar o melhor valor do coeficiente de transferência de calor, comparou-se os

perfis de concentração e temperatura obtidos para tempo de residência igual a 2 e os vários ha_v , com os resultados do modelo *grid* pseudo-homogêneo do capítulo 4. A tabela abaixo (Maciel Filho e Lona Batista, 1994f) mostra valores à saída da região dos jatos.

Tabela 6.1: Frações molares dos componentes gasosos

modelo	YO ₂	YCO	YCO ₂	YH ₂ O
hom.	0.1545	0.005238	0.037182	0.04128
het. $ha_v = 10$	0.1417	0.0258	0.03434	0.05208
het. $ha_v = 50$	0.1440	0.00176	0.04724	0.0458
het. $ha_v = 100$	0.1488	0.004324	0.04188	0.04424

Tabela 6.2: Concentrações mássicas e temperaturas

modelo	C _{car}	Ch _{id}	T _s	T _g
hom.	0.00688	0.00032	823.08	823.08
het. $ha_v = 10$	0.006108	0.0002414	837.75	684.59
het. $ha_v = 50$	0.006596	0.000287	830.33	908.091
het. $ha_v = 100$	0.006718	0.0002986	828.85	860.0

Os resultados que mais se aproximam daqueles obtidos do modelo *grid* pseudo-homogêneo são os que utilizam ha_v igual a 100. Desta forma, para o modelo heterogêneo para a região dos jatos, utiliza-se $TR = 2$ e coeficiente de transferência de calor igual a 100.

A influência da oxidação homogênea do CO também foi observada. Na secção 4.4.3 concluiu-se que a maior fonte de consumo de oxigênio era a oxidação do coque. Na figura 6.17, esta afirmação é confirmada, pois pode ser notado que o perfil de O₂ praticamente não se altera quando se desconsidera a oxidação homogênea do CO. Entretanto, para os perfis de CO e CO₂ a situação é diferente, como pode ser visto nas figuras 6.18 e 6.19. A produção de CO₂ é menor pois a oxidação homogênea é a grande responsável pelo consumo de CO.

Também pode ser observado pela figura 6.20, que a temperatura do gás nunca ultrapassa a do sólido quando não se considera o calor de reação da oxidação homogênea do CO.

Região de bolhas

As condições de saída da região dos jatos correspondem às condições de entrada para a zona de borbulhamento no regenerador de leito fluidizado. Um estudo paramétrico do coeficiente de transferência de calor para esta região, mostra comportamentos análogos aos obtidos para a fase jato, ou seja, quanto maior a temperatura do sólido mais se favorece as reações heterogêneas, e também quanto maior ha_v menor a diferença de temperatura entre a fase gasosa e particulada, e assim por diante. Utilizou-se inicialmente tempo de residência de cinco segundos.

A figura 6.21 mostra perfis de temperatura do gás e sólido na região das bolhas para

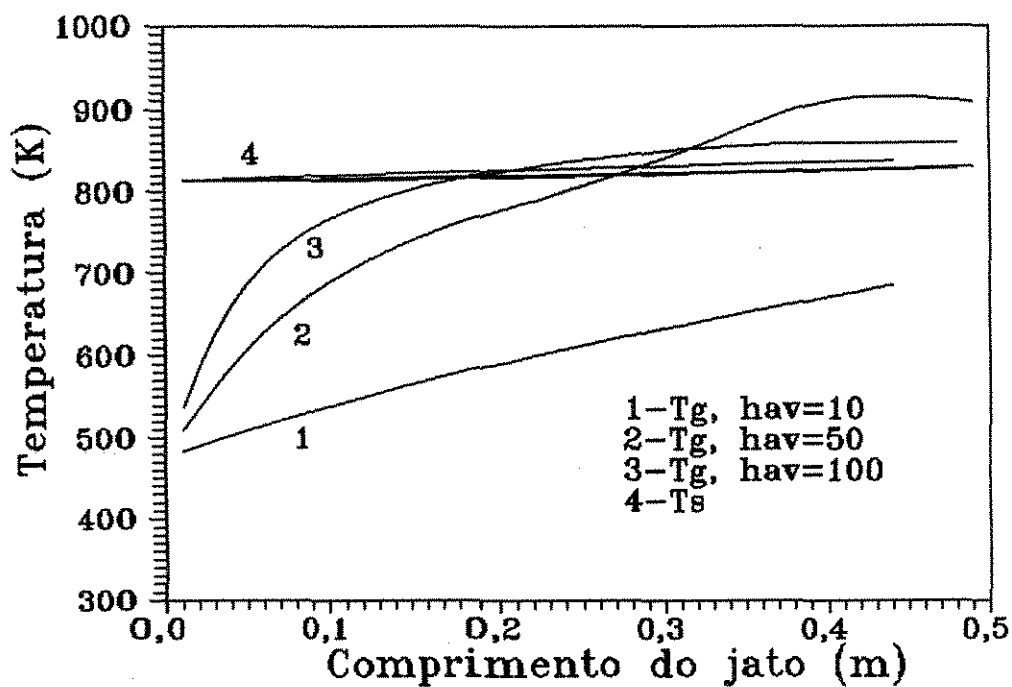


Figura 6.9: Perfis de temperatura do gás e sólido tendo h_{av} como parâmetro

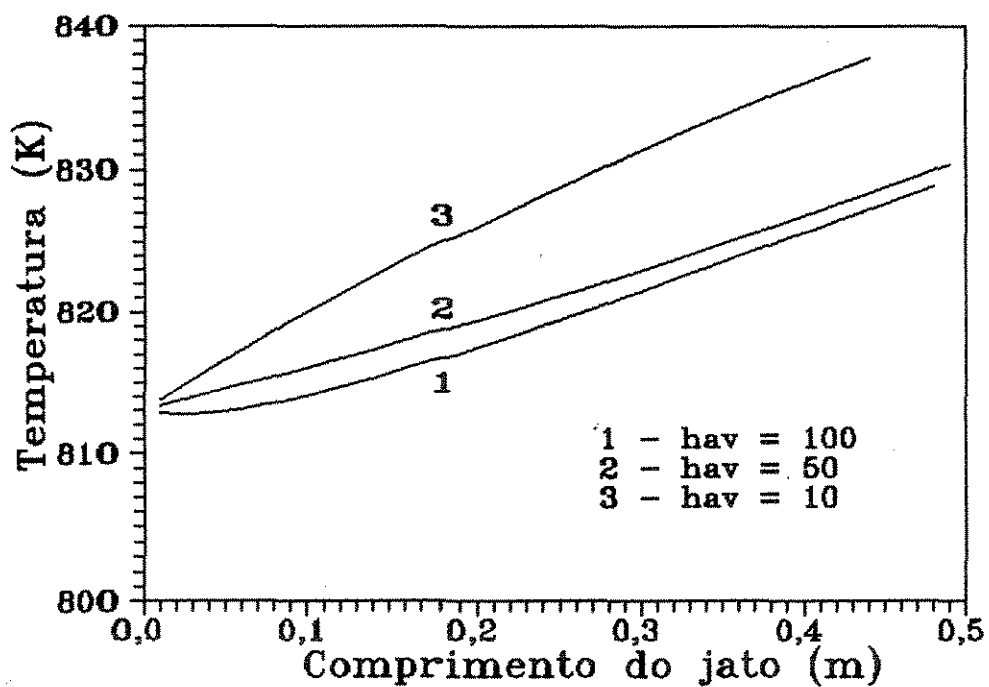


Figura 6.10: Perfis de temperatura da partícula tendo h_{av} como parâmetro

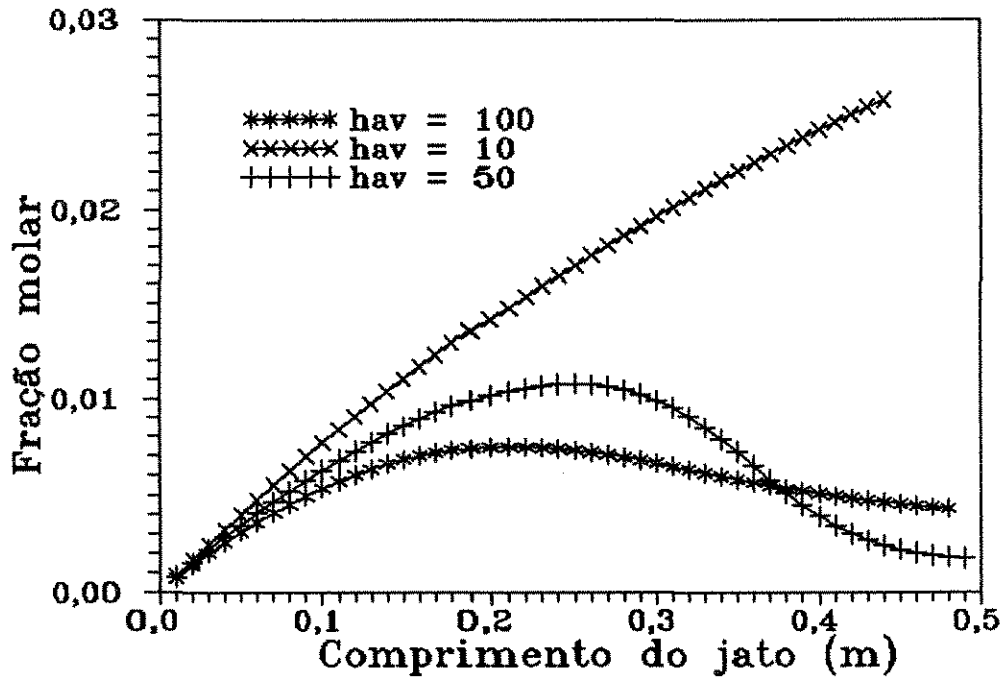


Figura 6.11: Perfil de fração molar do CO tendo h_{av} como parâmetro

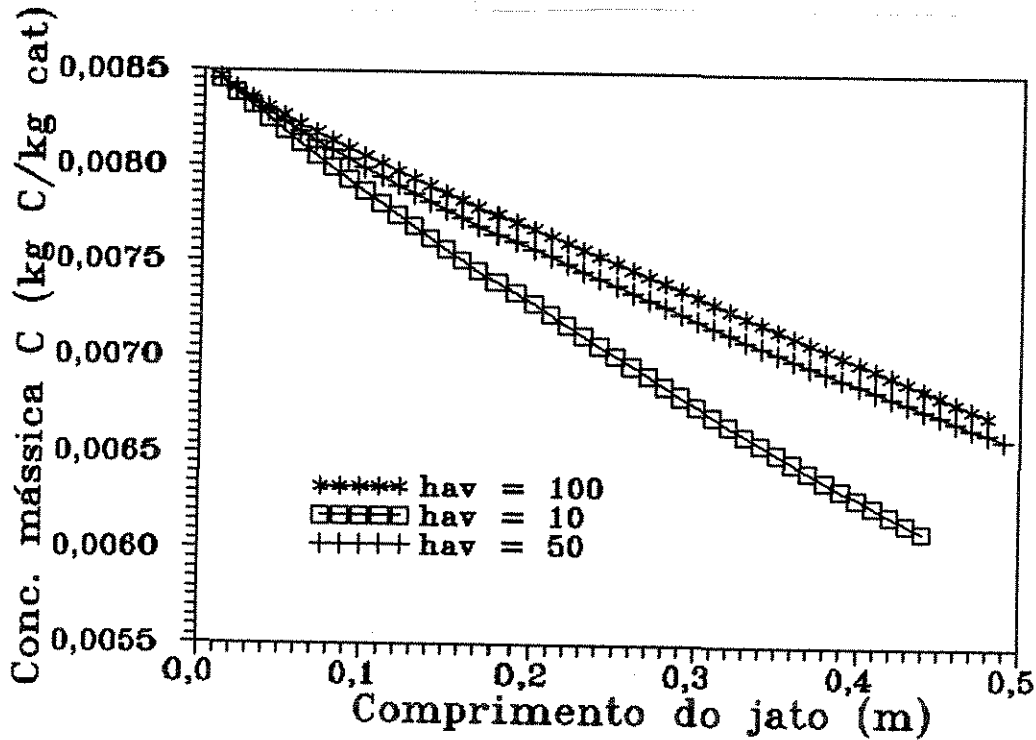
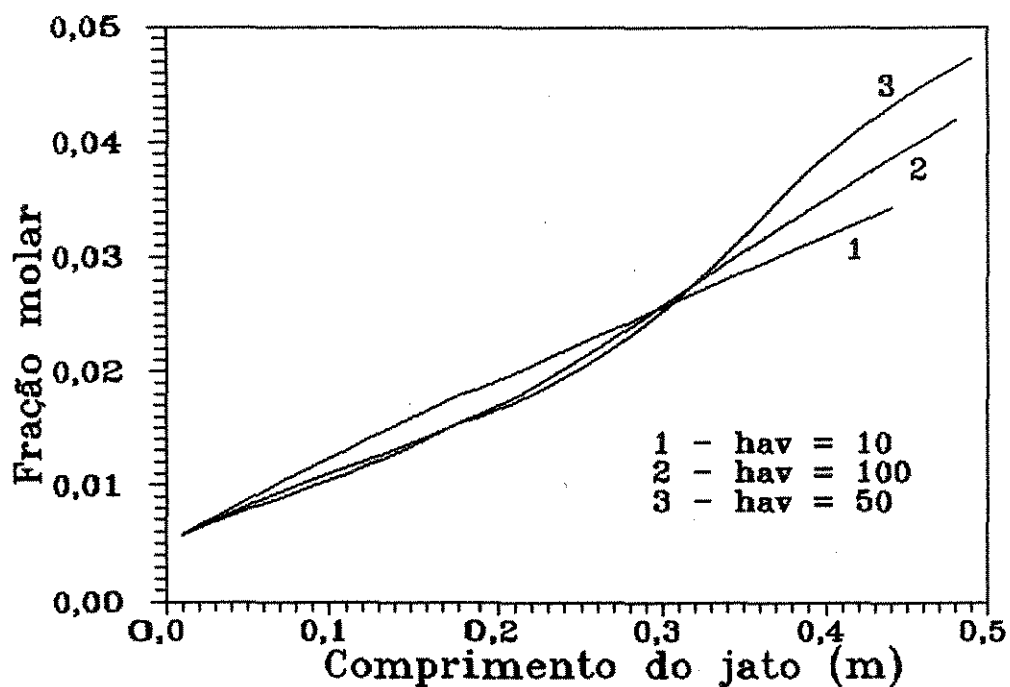
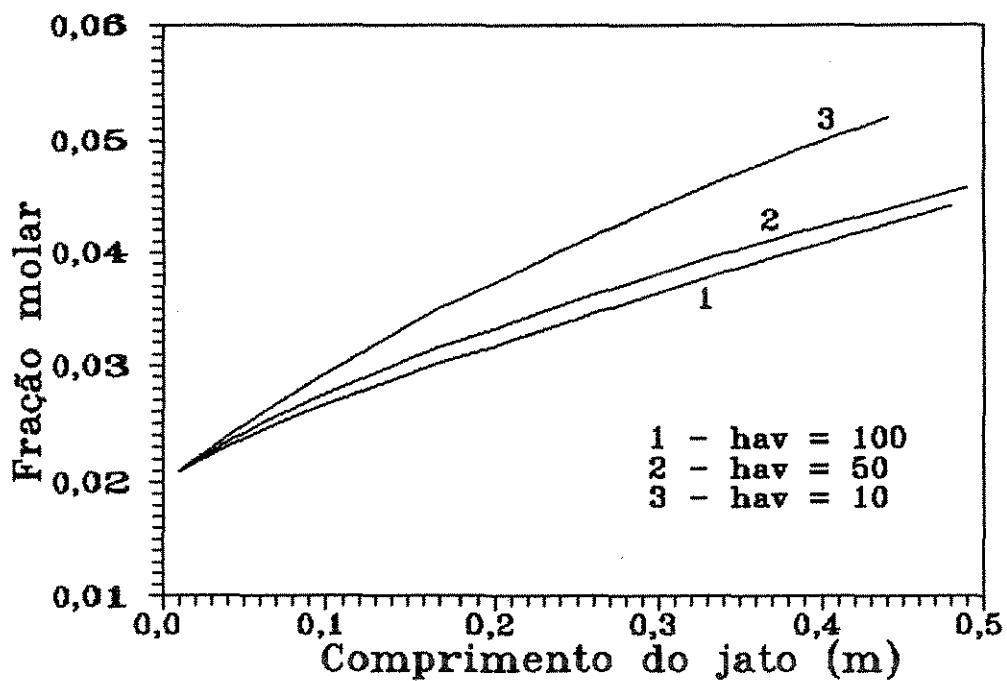


Figura 6.12: Perfil de concentração mássica de carbono tendo h_{av} como parâmetro

Figura 6.13: Perfil de fração molar de CO_2 tendo h_{av} como parâmetroFigura 6.14: Perfil de fração molar de H_2O tendo h_{av} como parâmetro

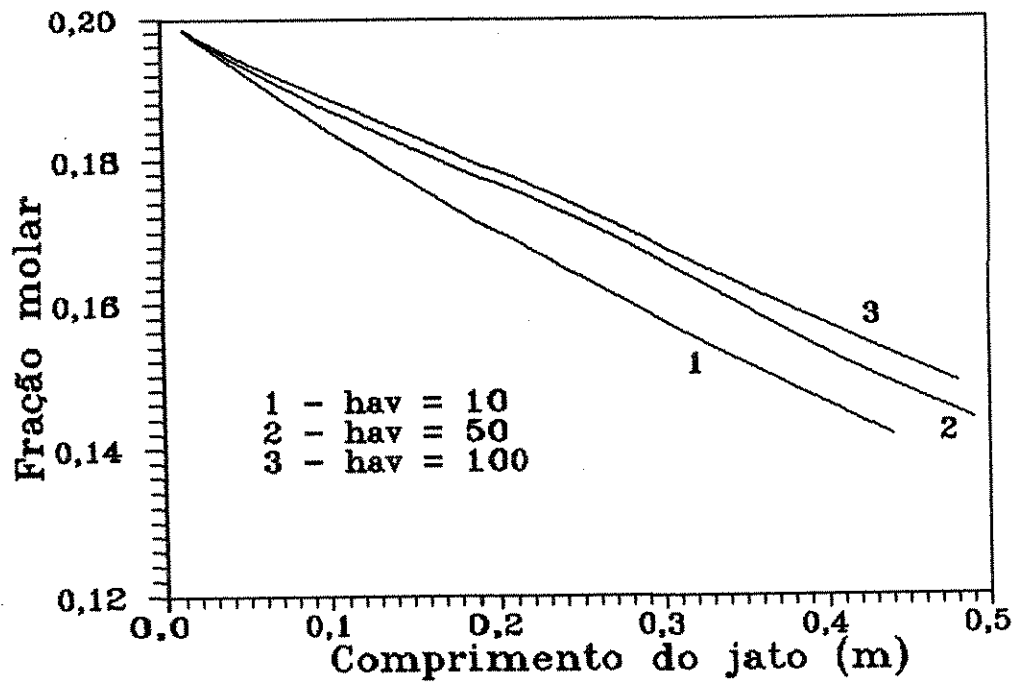


Figura 6.15: Perfil de fração molar de O_2 tendo ha_v como parâmetro

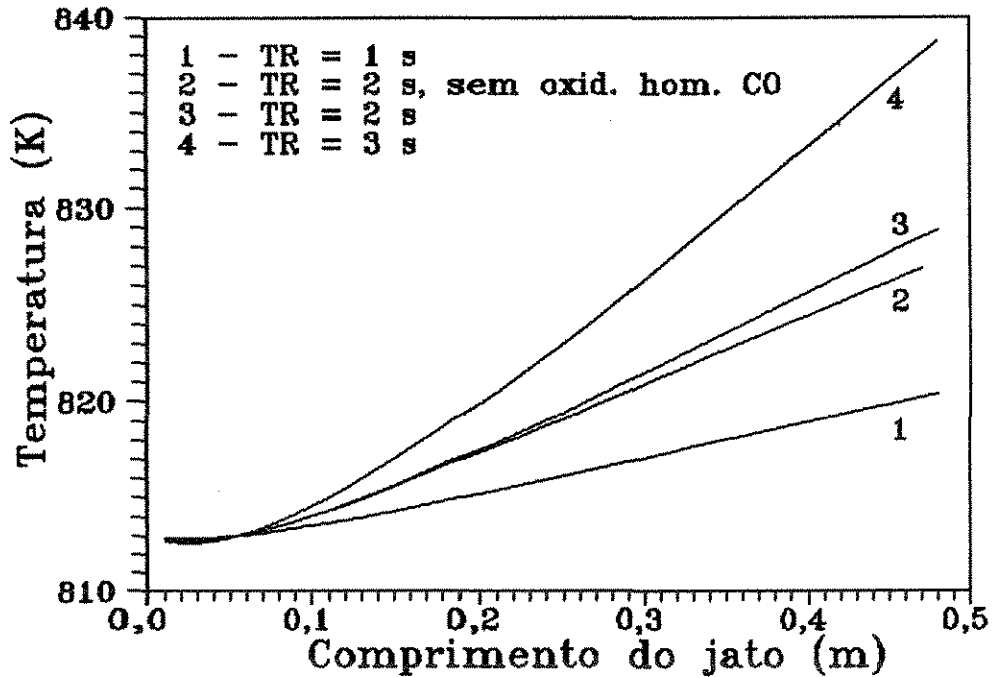


Figura 6.16: Perfis de temperatura da partícula tendo o tempo de residência como parâmetro

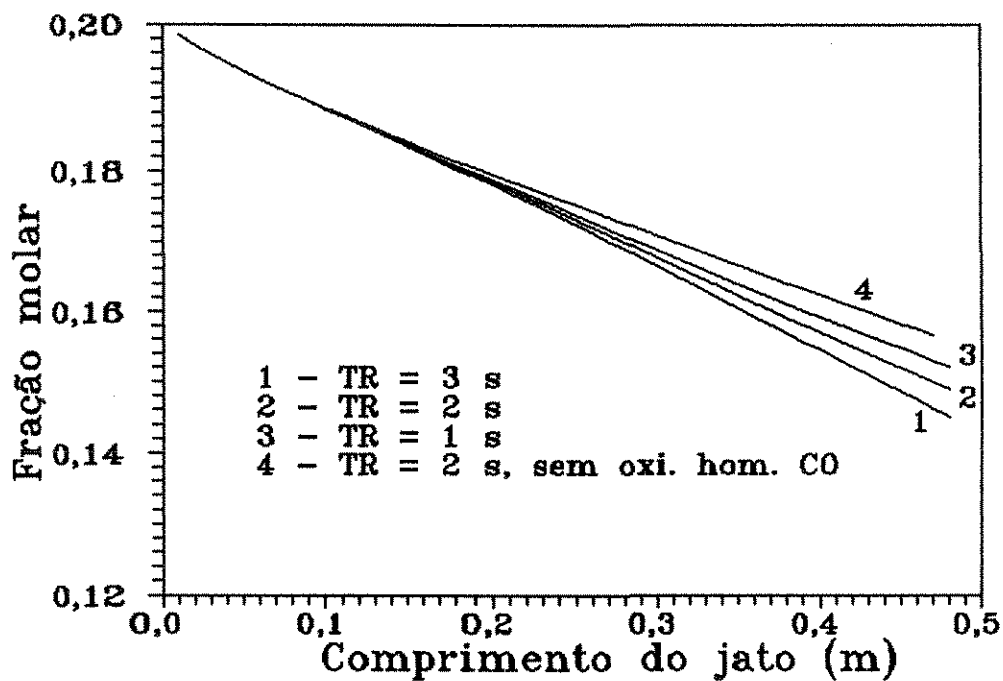


Figura 6.17: Perfis de fração molar de O_2 tendo o tempo de residência como parâmetro

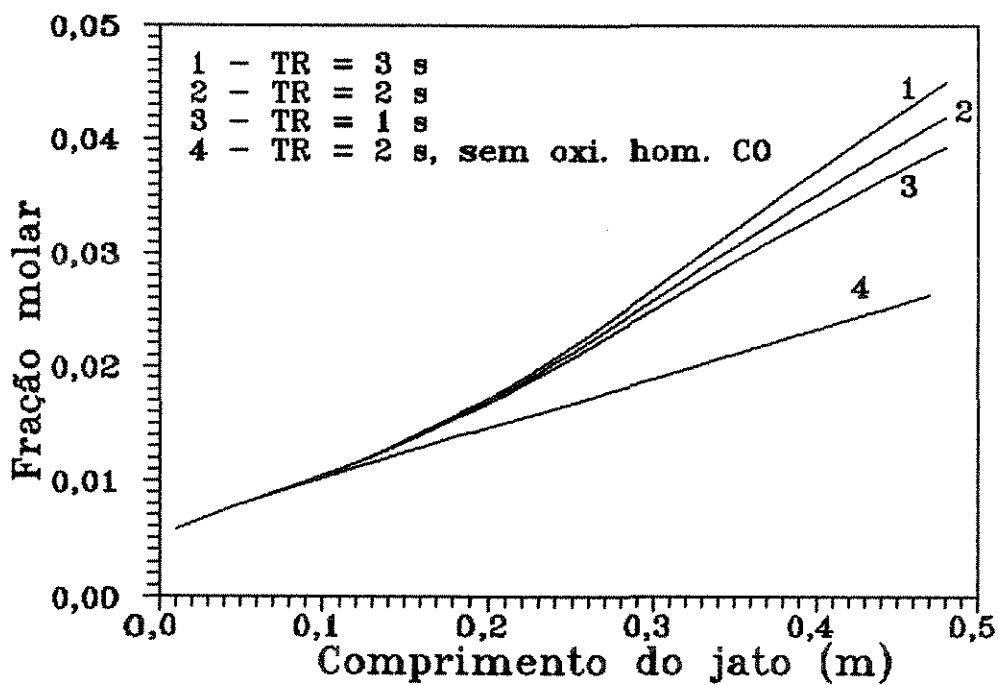


Figura 6.18: Perfis de fração molar de CO_2 tendo o tempo de residência como parâmetro

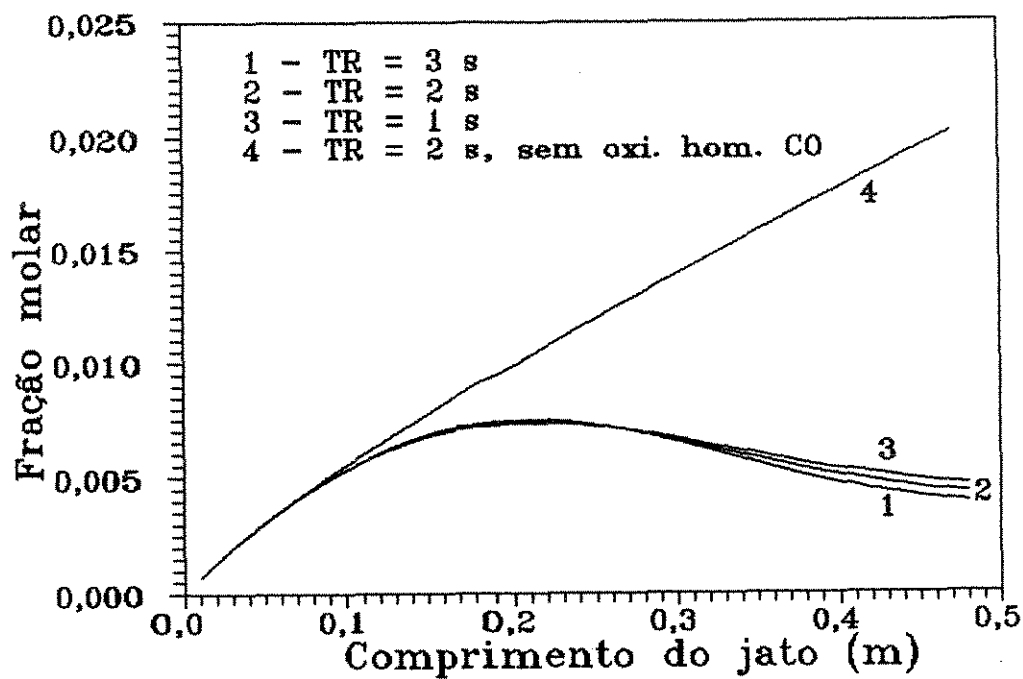


Figura 6.19: Perfis de fração molar de CO tendo o tempo de residência como parâmetro

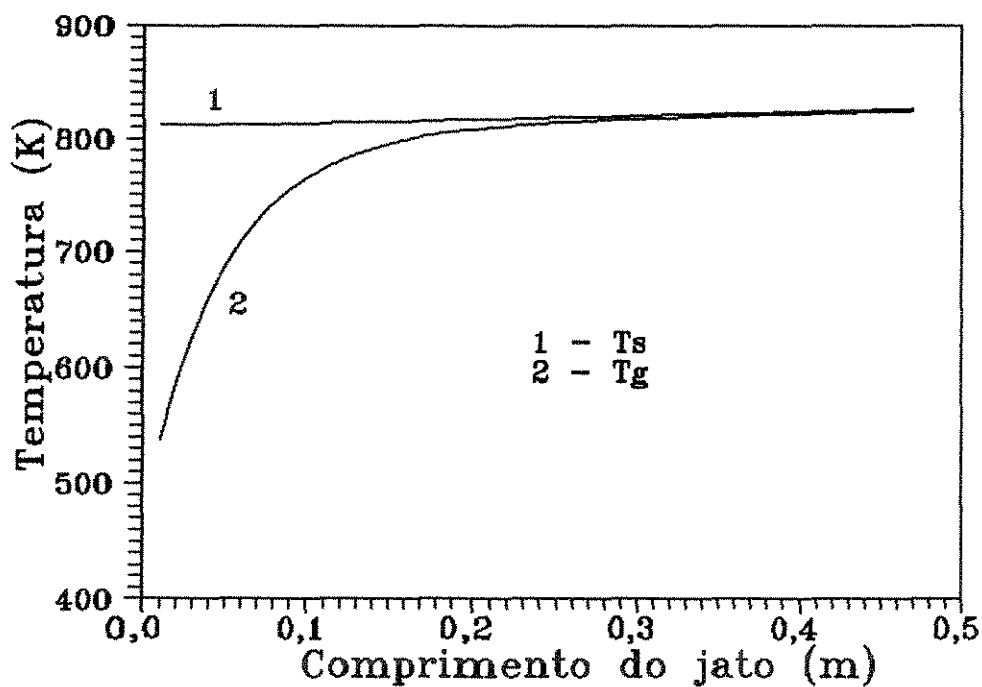


Figura 6.20: Perfis de temperatura da partícula e do gás quando a oxidação homogênea do CO não é considerada

alguns valores de ha_v . Assume-se, em $z = 0.48$ metros, mesma condição de entrada para os três casos, obtida quando se utiliza tempo de residência de 2 segundos e $ha_v = 100$ na região dos jatos. Inicialmente, a temperatura do gás é maior que a do sólido, de forma que quanto menor for o coeficiente de transferência de calor, maior o gradiente de temperatura entre as fases. A figura 6.21 mostra que para ha_v igual a 10, a temperatura do gás aumenta muito (devido à oxidação homogênea do CO) antes de começar a perder calor para o sólido.

Nota-se também através da figura 6.21, que a temperatura do sólido é praticamente a mesma para os vários valores de ha_v . Isto faz com que as taxas de oxidação heterogêneas não variem muito com ha_v , o que significa que perfis de concentração de componentes como o do carbono, do hidrogênio, da água e do oxigênio praticamente independam do coeficiente de transferência de calor.

Na fase bolha, só existe o consumo de monóxido de carbono, ao passo que na emulsão, ele é consumido pela oxidação homogênea e produzido pela queima do coque. Desta forma, as concentrações de CO na fase bolha são menores que a da fase diluída, como pode ser visto na figura 6.24. Quanto maior a temperatura do gás, mais rapidamente este reagente é consumido. Observa-se que para ha_v igual a 50 e 100, que correspondem a menores temperaturas do gás, os perfis de fração molar de CO na fase emulsão tornam-se ascendentes em z aproximadamente igual a 1 metro, pois nesta região a taxa de produção do CO supera seu consumo. Nota-se pela figura 6.21, que à aproximadamente um metro da entrada do reator, a temperatura do gás diminui, o que desfavorece a oxidação homogênea do CO.

Para observar a influência do tempo de residência nos perfis de concentração e temperatura para a região de bolhas, fez-se inicialmente um estudo paramétrico utilizando-se tempo de residência de 3, 5 e 7 segundos. Pode ser notado através da figura 6.25 que na região das bolhas, as temperaturas do gás e sólido são bastante sensíveis à variações neste parâmetro. Na região dos jatos, um aumento em 50% em TR traz menores alterações na temperatura do sólido e principalmente do gás que um aumento em 40% em TR na região das bolhas.

A variação no tempo de residência também vai influenciar, embora com menor efeito, os perfis de concentração dos componentes gasosos e sólidos, como pode ser visto na figura 6.26, que mostra os perfis de concentração mássica de carbono tendo TR como parâmetro. No caso dos demais componentes a situação é análoga.

No modelo pseudo-homogêneo para a região das bolhas, tinha-se à saída do leito fluidizado uma temperatura média de aproximadamente 985K. A fim de tentar obter no modelo heterogêneo temperaturas próximas a este valor, altera-se os valores do tempo de residência até se atingir dados de concentração e temperatura compatíveis com os do modelo pseudo-homogêneo.

A figura 6.27 apresenta perfis de temperatura obtidos do modelo pseudo-homogêneo e heterogêneo com tempo de residência de 10, 15 e 19 segundos. Observa-se que para TR de

19, os resultados entre os modelos se aproximam bastante. O mesmo acontece em relação aos perfis de concentração. A figura 6.28 mostra que os perfis de concentração mássica de carbono não são muito diferentes nos dois casos. Desta forma, no caso da modelagem heterogênea do regenerador de leito fluidizado adotou-se um coeficiente de transferência de calor (ha_v) igual a 100 na região dos jatos e borbulhante e tempo de residência de 2 para a zona *grid* e 19 para a zona de bolhas. O perfil de temperatura do sólido e gás ao longo das duas regiões do reator de leito fluidizado pode ser visto na figura 6.29. Observa-se que apesar das equações do modelo e hidrodinâmica do processo serem diferentes nas duas zonas do leito, os perfis obtidos são contínuos e bem comportados.

Após a temperatura do gás ultrapassar a do sólido, além do fluxo de calor fluido-partícula, outro fator colabora para que o gradiente de temperatura entre as fases diminua. Este fator é a diminuição na taxa de reação homogênea, que acontece quando a concentração de CO diminui.

Região de leito arrastado ascendente

O mesmo procedimento adotado anteriormente foi usado, a fim de se determinar o melhor valor de tempo de residência e coeficiente de transferência de calor, para representar o leito arrastado ascendente.

A figura 6.30 mostra perfis de temperatura do leito obtido do modelo pseudo-homogêneo e perfis de temperatura do gás e sólido quando se utiliza ha_v igual a 100 e 50, e tempo de residência de 5 e 10. Observou-se que os resultados que mais se aproximam do modelo pseudo-homogêneo são os obtidos quando se utiliza TR de 10 segundos e ha_v igual a 100. Quando o tempo de residência é de 5 segundos, independentemente do ha_v adotado, as temperaturas do gás e sólido aumentam menos. As concentrações dos componentes praticamente não se alteram com TR e ha_v , como pode ser visto na figura 6.31, que mostra o perfil de concentração mássica de carbono. As taxas da reação são praticamente as mesmas para os vários TR e ha_v , pois na região onde existe a maior diferença de temperatura, as concentrações dos componentes estão bastante baixas. Além disso, a máxima diferença de temperatura é aproximadamente 3K, que é um valor pequeno.

As figuras 6.32, 6.33 e 6.34 mostram os perfis de temperatura do sólido, de fração molar dos componentes gasosos e de concentração mássica de carbono respectivamente ao longo dos dois vasos de regeneração. Observa-se que o reator de leito fluidizado é o responsável pelas maiores conversões, sendo que pequena quantidade de carbono é oxidada no *riser*.

Concluiu-se, baseado no modelo pseudo-homogêneo, que o melhor valor a ser utilizado para ha_v é 100, e para o tempo de residência, 2 segundos para a fase jato, 19 para a borbulhante e 10 para o *riser*. Entretanto, se forem disponíveis dados industriais, estes dois parâmetros podem ser reavaliados a fim de se obter resultados que correspondam às condições de saída da planta industrial.

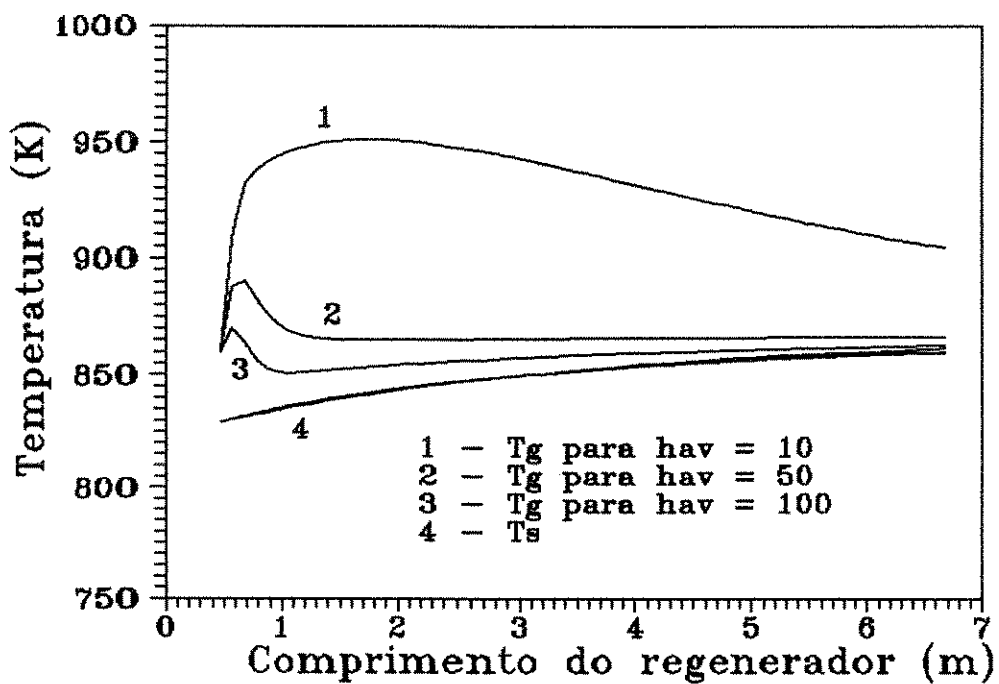


Figura 6.21: Perfis de T_s e T_g para a região das bolhas, tendo hav como parâmetro

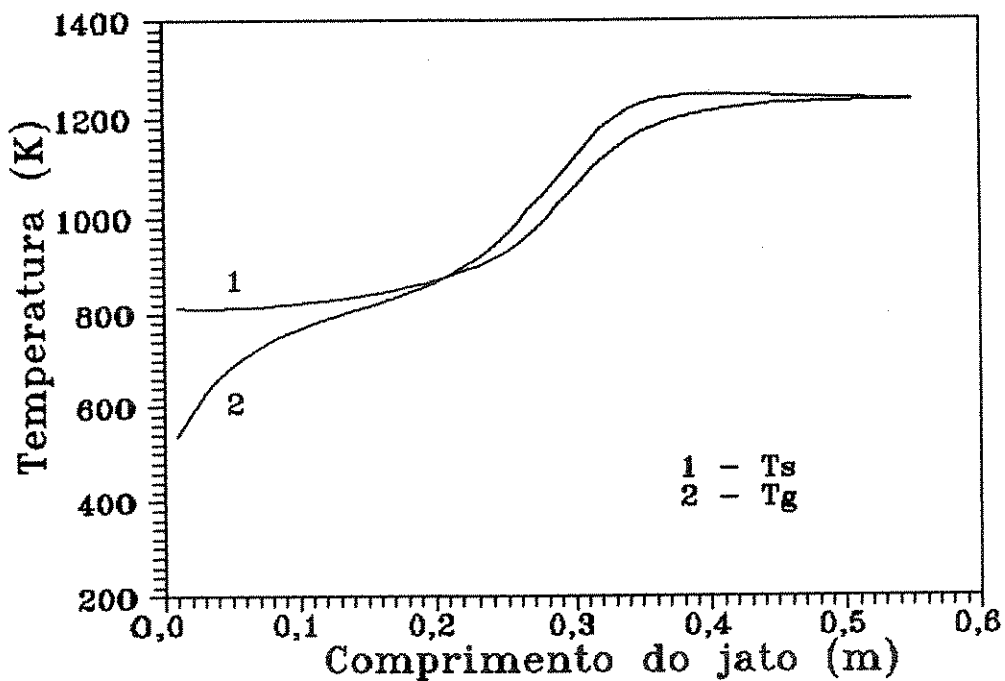


Figura 6.22: Perfis de T_s e T_g quando o tempo de residência vale 16s

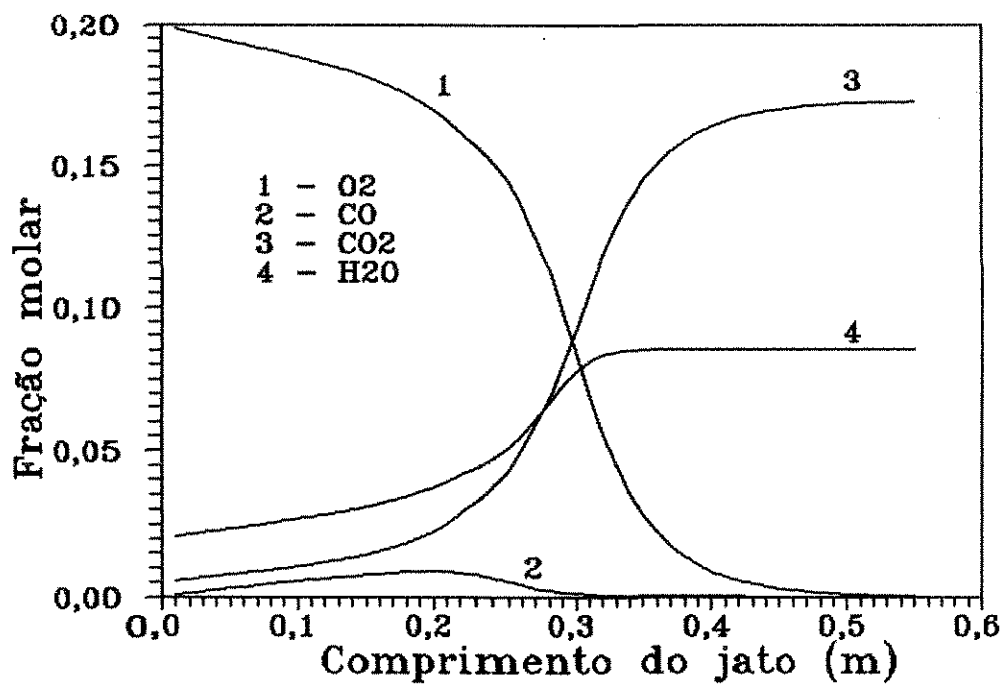


Figura 6.23: Perfis de fração molar dos componentes gasosos quando o TR vale 16s

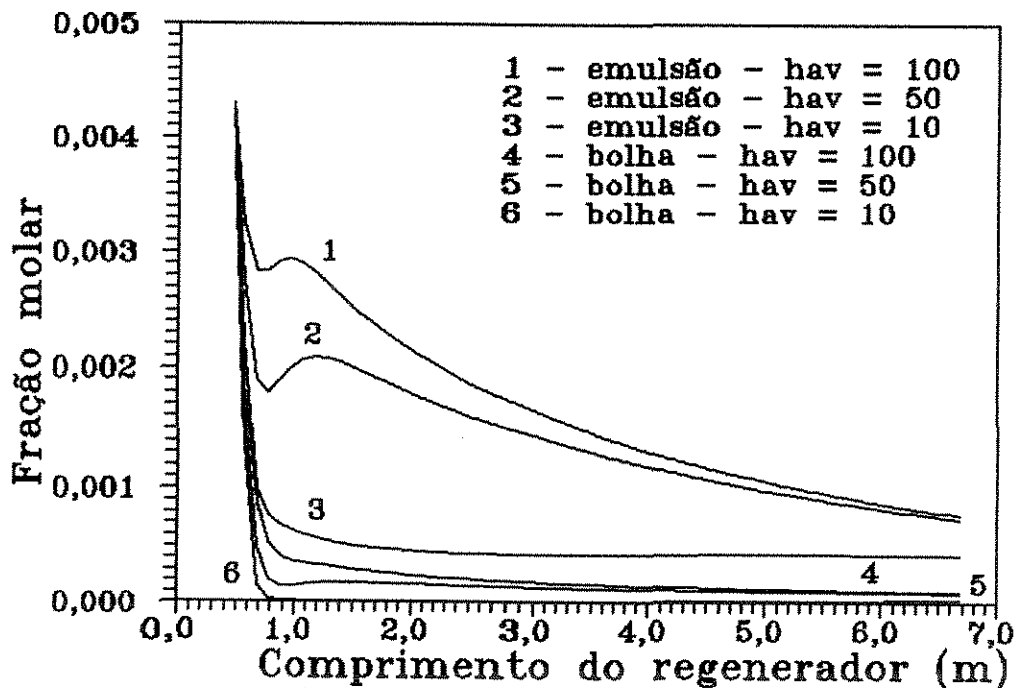


Figura 6.24: Perfis de fração molar de CO, nas fases bolha e emulsão, tendo ha_v como parâmetro

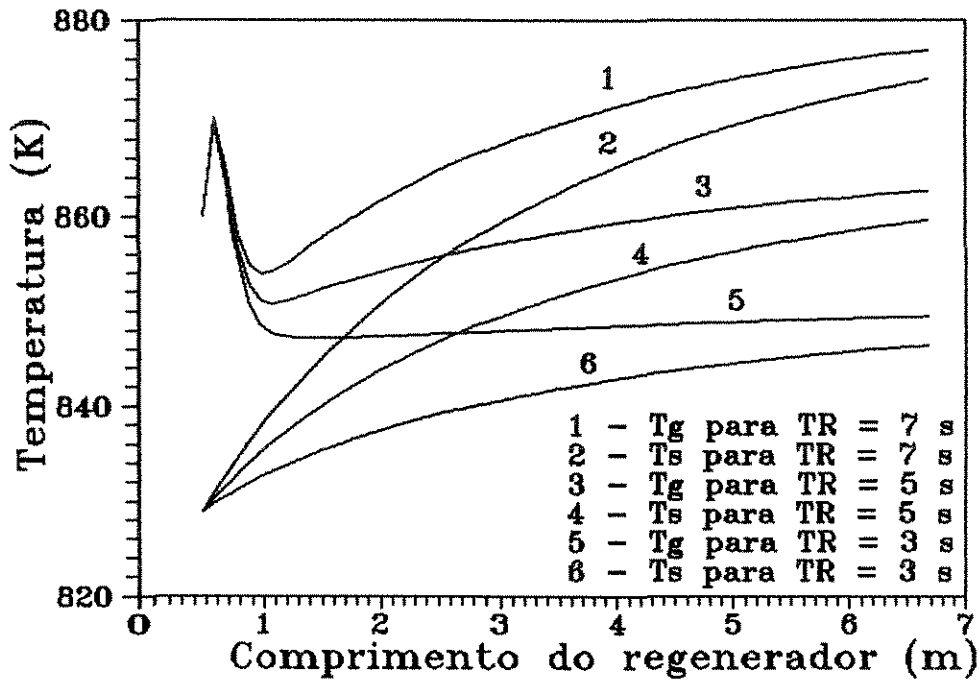


Figura 6.25: Perfis de Ts e Tg para a região das bolhas, tendo TR como parâmetro

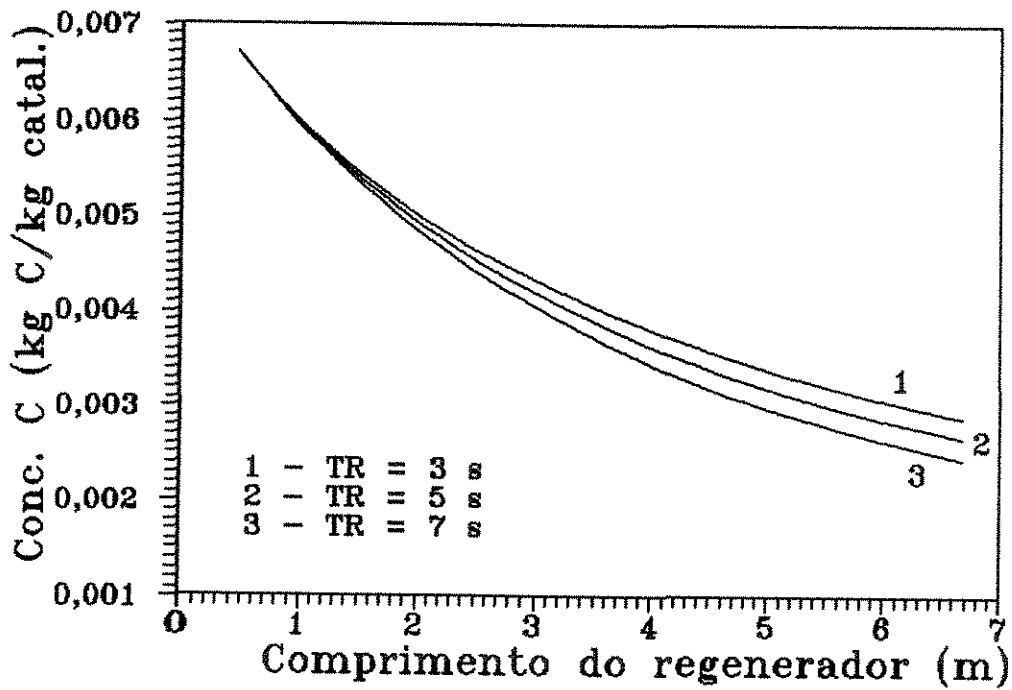


Figura 6.26: Perfis de concentração mássica do carbono, tendo TR como parâmetro

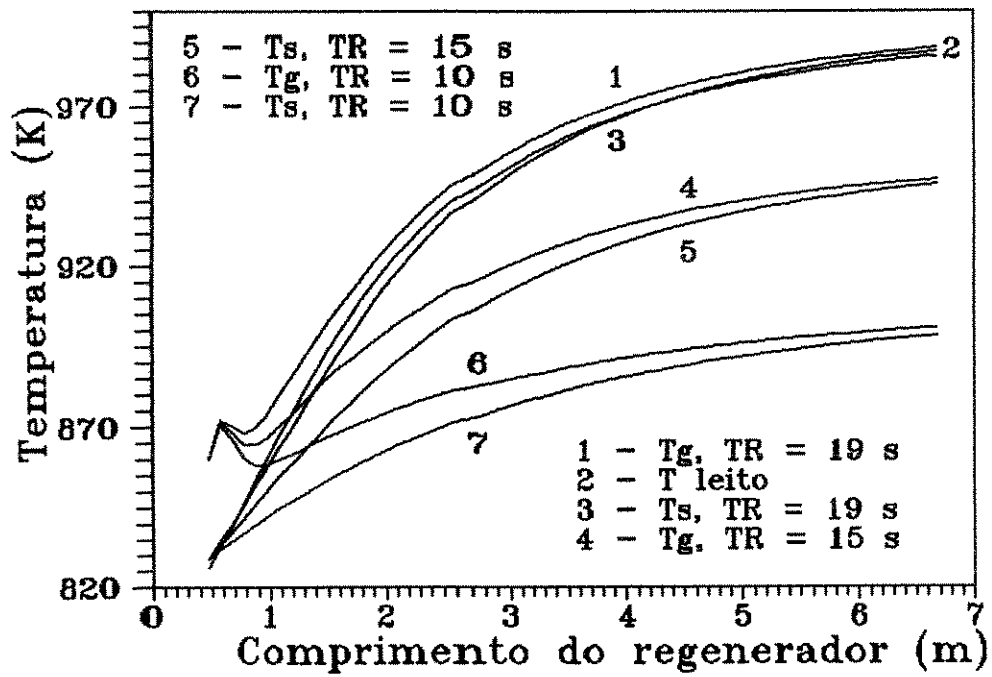


Figura 6.27: Perfis de T_s e T_g , tendo TR como parâmetro, e T do leito para o modelo pseudo-homogêneo

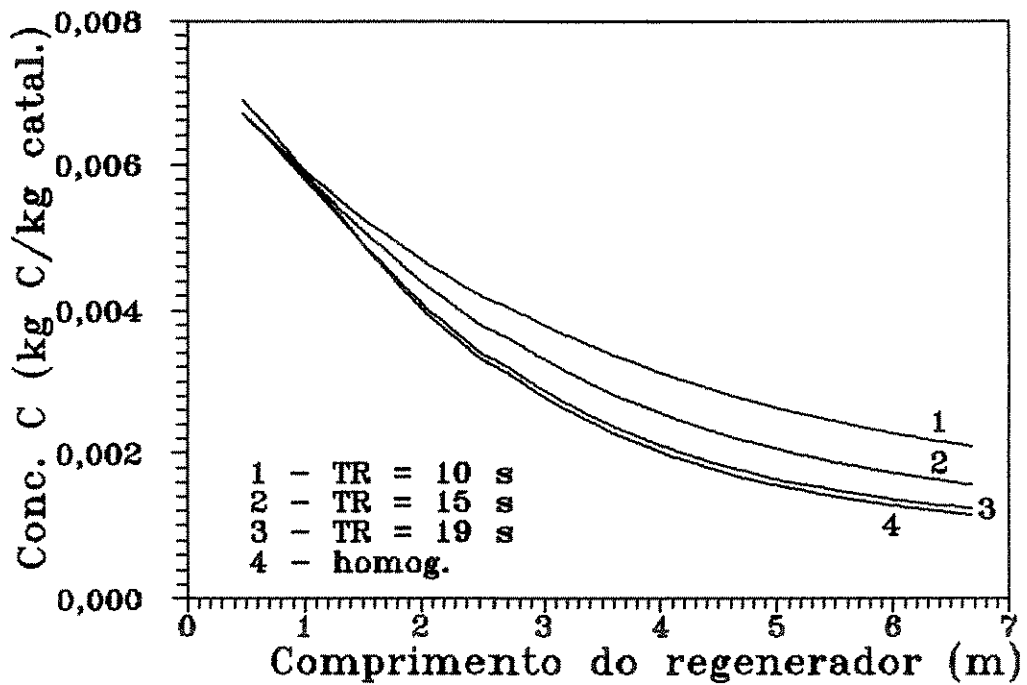


Figura 6.28: Perfis de C para modelo pseudo-homogêneo e heterogêneo

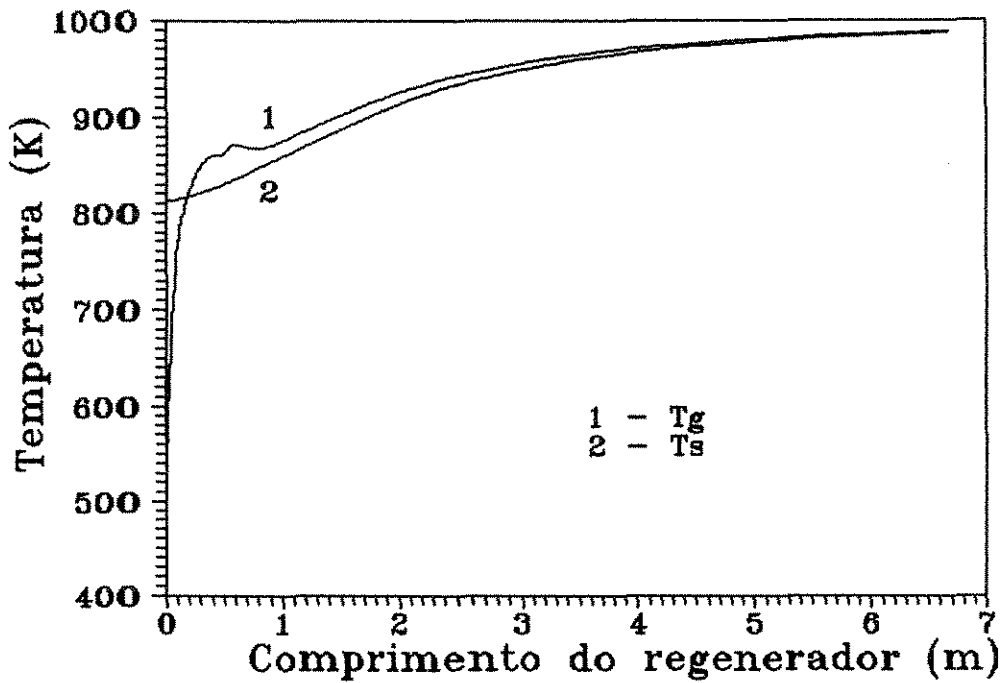


Figura 6.29: Perfis de T_s e T_g para a região dos jatos e bolhas

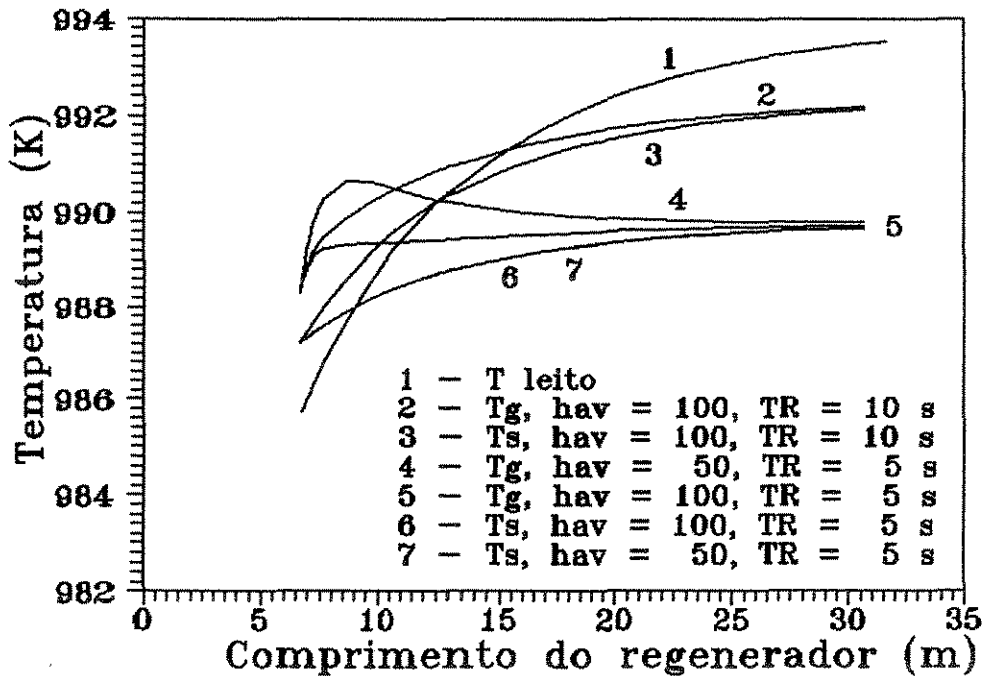


Figura 6.30: Perfis de T_s e T_g para a região do riser tendo TR e h_{av} como parâmetros, e perfil da T do leito do modelo pseudo-homogeneo

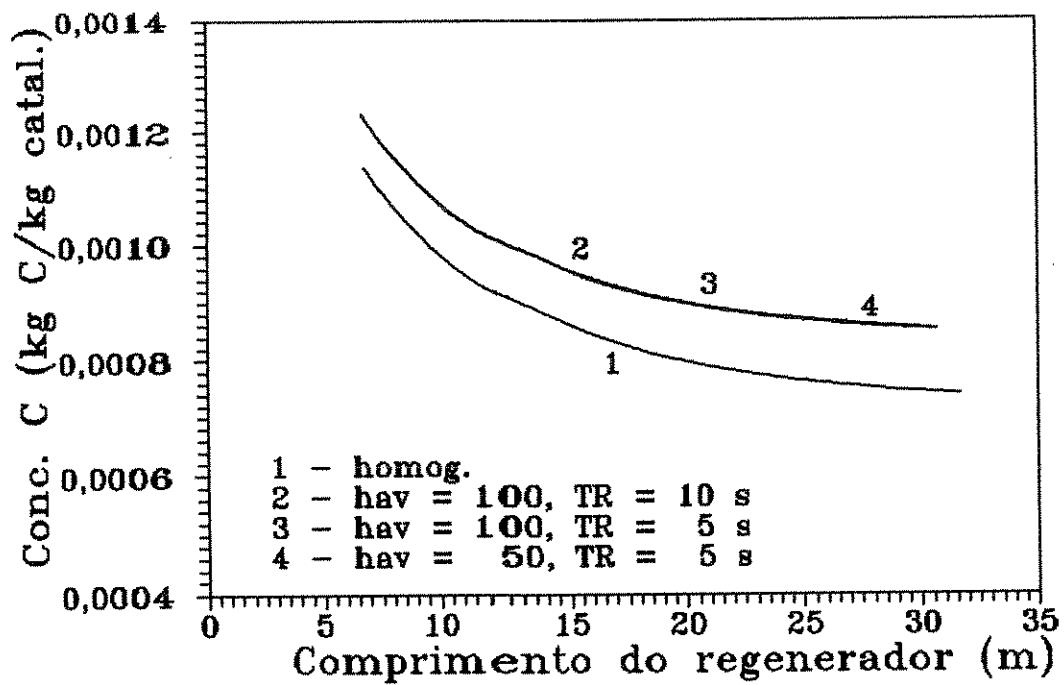


Figura 6.31: Perfis de C tendo TR e ha_v como parâmetros, e perfil de C obtido do modelo pseudo-homogeneo

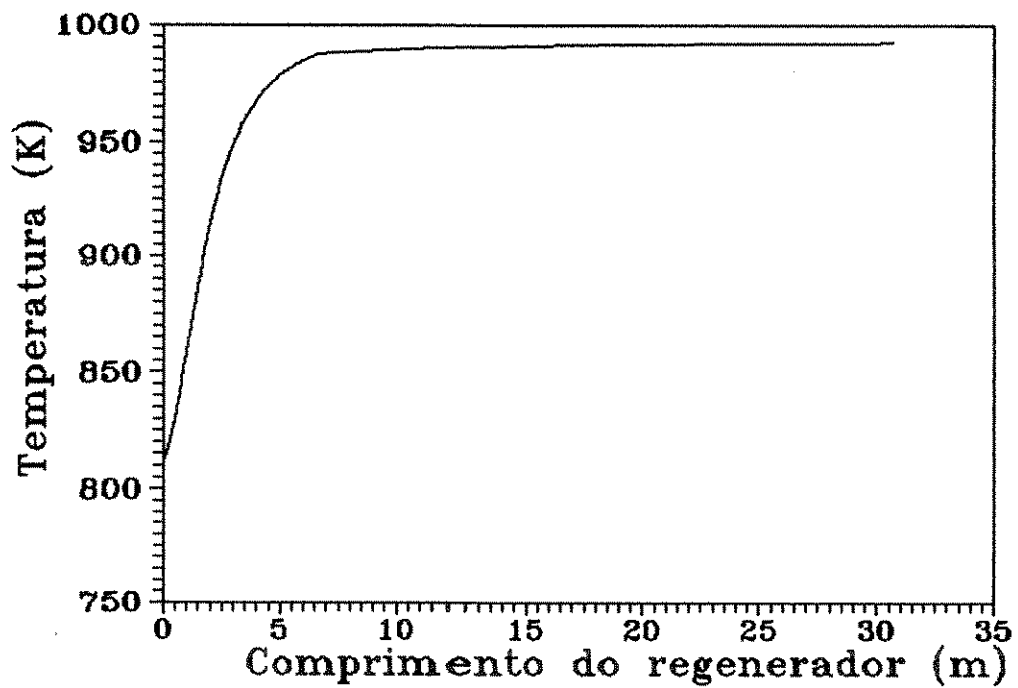


Figura 6.32: Perfis de T_s ao longo dos dois vasos de regeneração

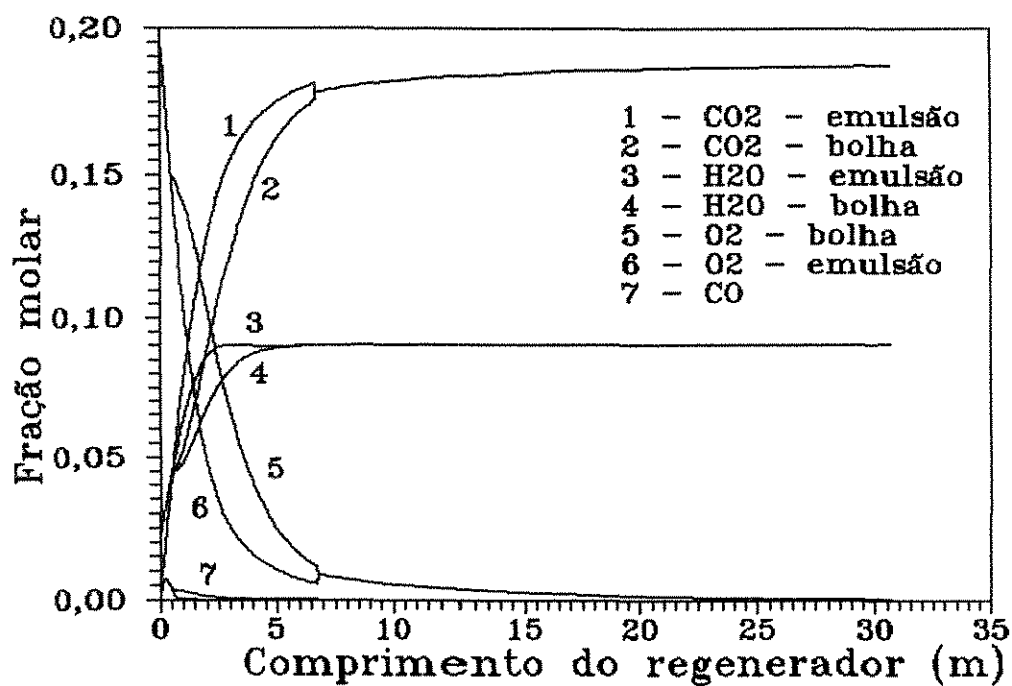


Figura 6.33: Perfis de fração molar do gás ao longo dos dois vasos de regeneração

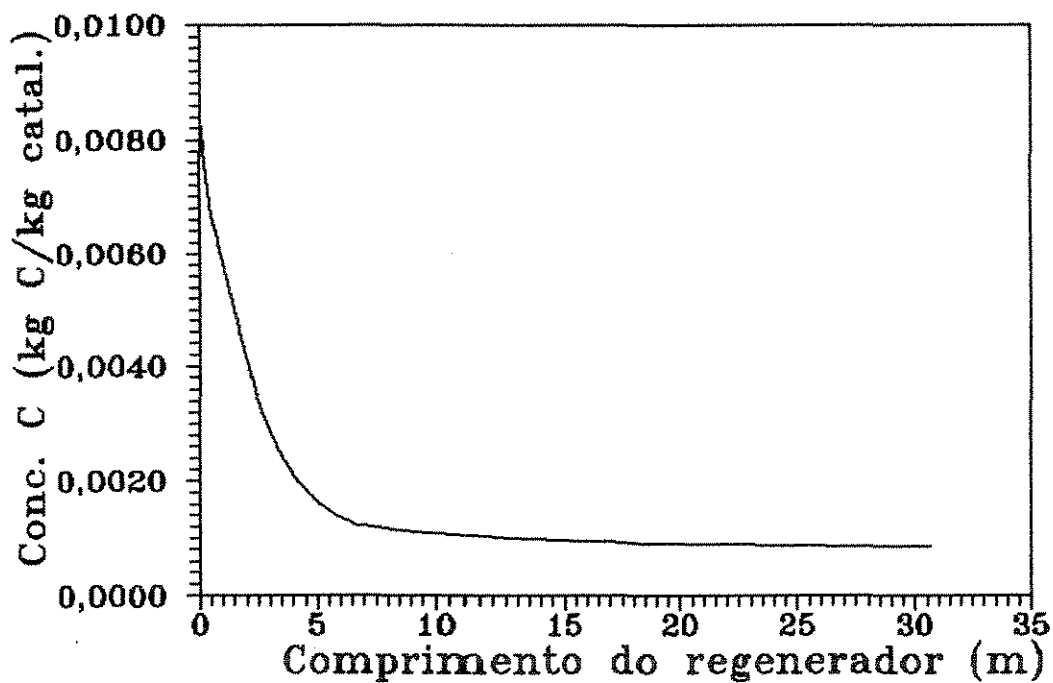


Figura 6.34: Perfis de C ao longo dos dois vasos de regeneração

6.5 Conclusão

Observou-se neste capítulo, que na modelagem de regeneradores de craqueamento catalítico, a diminuição do diâmetro das partículas de catalisador não é um fenômeno importante a ser considerado na simulação.

O modelo sem retração do centro do catalisador, desenvolvido na seção 6.2.2, é mais simples que aquele que considera este efeito (seção 6.2.1), além disso, tem a vantagem de possibilitar a consideração das oxidações homogênea e heterogênea do monóxido de carbono, além da queima do coque.

A oxidação homogênea do CO influencia no calor gerado no sistema por reação química, de forma que quando a concentração do monóxido de carbono é significativa e a temperatura favorável, a temperatura do gás supera a do sólido. Este fato nunca ocorre quando esta reação não é levada em consideração.

O modelo heterogêneo desenvolvido na seção 6.2.2 necessita de dois parâmetros de ajuste: tempo de residência e o produto do coeficiente de transferência de calor e área específica entre gás e sólido (ha_v). Estes dois termos podem ser ajustados a fim de se conseguir predições coerentes com dados reais de plantas industriais. Como neste trabalho inicialmente, não eram disponíveis tais condições de saída, ajustou-se o modelo para que seus resultados se aproximassem daqueles obtidos pelo modelo pseudo-homogêneo. Nesta caso, concluiu-se que o ha_v ideal vale 100, enquanto o tempo de residência do catalisador corresponde a 2 segundos na região dos jatos, 19 na região das bolhas e 10 no leito de fluidização rápida.

Observou-se que apesar de as duas regiões do regenerador de leito fluidizado e o *riser* apresentarem equações de balanço diferentes, os perfis de temperatura e concentração ao longo dos dois vasos de regeneração são contínuos e coerentes, o que aumenta a confiabilidade no modelo heterogêneo desenvolvido.

Notou-se que as maiores taxas de reação ocorrem no regenerador de leito fluidizado, sobretudo na região dos jatos, o que confirma a importância de se utilizar um modelo que consiga representar coerentemente a região *grid*. As conversões no *riser* são pequenas, de forma que a recuperação do catalisador nesta região ocorre em pequenas proporções.

Capítulo 7

Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho, desenvolveu-se modelos para simular o comportamento de regeneradores de partículas de catalisador em leito fluidizado e em leito de fluidização rápida.

Em relação ao reator de leito fluidizado, utiliza-se um modelo de duas regiões e modelos que levem em consideração a região dos jatos. Como consequência dos problemas encontrados nos modelos *grids* usuais, sugere-se várias propostas para representar a região dos jatos a fim de considerar de uma maneira mais fiel as observações experimentais, culminando com o desenvolvimento de um novo modelo *grid*, que foi o adotado na simulação do regenerador de leito fluidizado. Este último modelo prediz maiores conversões no início do reator, se comparado com o modelo de duas regiões, concordando com observações experimentais de literatura de ser a região dos jatos mais eficiente em relação ao contato gás-sólido.

Utilizando dados industriais para a simulação do regenerador, observa-se que os resultados obtidos do modelo *grid* desenvolvido são melhores do que os obtidos do modelo de duas regiões.

A hipótese de existir um ângulo de expansão dos jatos e a possibilidade de alterar este parâmetro do modelo, torna o modelo *grid* menos restritivo em relação ao tipo de grade distribuidora de ar a ser utilizada. Um *pipe grid* que promove maior turbulência no sistema pode ser considerado na modelagem se for assumido, para a região dos jatos, uma altura maior para a zona de mistura perfeita ou a inexistência da zona morta.

Observou-se também que a representação rigorosa das reações químicas a serem consideradas traz informações importantes nos resultados da simulação. A utilização da cinética de oxidação do hidrogênio, para representar a taxa da formação da água, mostra que a combustão do hidrogênio no coque ocorre mais rapidamente que a combustão do carbono, concordando com observações experimentais. A oxidação homogênea do monóxido de carbono mostrou-se ser a grande responsável pelo consumo do CO no leito. Além dos

efeitos nos perfis de concentração, estas reações vão influenciar na geração de calor no sistema.

Em relação ao regenerador de leito arrastado ascendente (*riser*), foram desenvolvidos modelos PFR e *core annulus* para simular o comportamento do reator.

Apesar dos gradientes de temperatura e concentração no interior do *riser* serem bem menos atenuados, devido à prévia regeneração no leito fluidizado, a porosidade do leito mostrou ter influência decisiva nos perfis de concentração e temperatura obtidos dentro do *riser*. Dentre os vários métodos apresentados para a determinação da variação axial da porosidade, o modelo de Wong *et al.* (1992), parece ser o que mais se aproxima dos dados industriais de densidade do leito.

Em relação ao modelo *core-annulus*, a utilização de um modelo de mistura perfeita ou de fluxo empistonado para representar o fluxo de sólidos na região anular gerou os mesmos resultados, devido ao método de solução empregado.

Na determinação dos perfis de porosidade nas regiões central e anular e do raio da região central, conclui-se que não é adequada a consideração de ser a porosidade do anel igual a de mínima fluidização, pois obtém-se grandes diferenças de porosidade entre as duas regiões, além de ser pequena a espessura encontrada para a região anular. A utilização da equação de Zhang *et al.* (1991), que representa o perfil radial de porosidade, mostrou-se mais adequada e coerente, quando compara-se os resultados obtidos com os do modelo PFR de uma região.

A vantagem do modelo *core-annulus* em relação ao modelo PFR está no fato de que, no primeiro caso, consegue-se também informações sobre as concentrações, temperaturas e propriedades do sistema em duas regiões radialmente diferentes. Esta informação adicional não compromete o tempo de processamento, uma vez que o modelo apresenta simplicidade na solução, se comparado com os modelos usuais de duas dimensões.

Quando o regenerador de partículas de catalisador foi simulado segundo um modelo heterogêneo, o efeito de se considerar as equações de balanço da partícula foi avaliado.

O primeiro modelo aplicado, baseado na teoria do *retracting core model*, mostrou que a variação no diâmetro da partícula de catalisador não é um parâmetro importante a ser considerado, uma vez que o raio do sólido permanece praticamente constante ao longo de todo o reator.

O segundo modelo heterogêneo desenvolvido, que não considera a retração do centro do catalisador, é mais simples do que aquele que considera este efeito, além disto tem a vantagem de possibilitar a consideração das oxidações homogêneas e heterogêneas do CO, além da queima do coque.

Este modelo necessita de dois parâmetros de ajuste, tempo de residência e o produto entre a área interfacial gás-sólido e coeficiente de transferência de calor, que foram determinados

de forma que os resultados obtidos se aproximassem dos conseguidos através do modelo pseudo-homogêneo.

Observou-se que quando o modelo heterogêneo é assumido, as taxas de reação heterogêneas são mais efetivas no início do leito se comparadas com as obtidas do modelo pseudo-homogêneo, pois à entrada do regenerador, a temperatura na fase particulada é maior que a temperatura média gás-sólido.

Quando a oxidação homogênea do CO torna-se importante, o modelo heterogêneo consegue prever regiões do regenerador, onde a temperatura do gás supera a do sólido.

Uma observação comum, tanto para os modelos pseudo-homogêneos quanto para os heterogêneos, é de que as maiores conversões ocorrem no regenerador de leito fluidizado, sendo o *riser* responsável por pequenas taxas de reação. Qualitativamente este fato é bastante coerente, entretanto para validar o modelo em termos quantitativos seria necessário obter alguns dados industriais ao longo dos dois vasos de regeneração, não apenas dados de saída do reator.

Nos modelos desenvolvidos neste trabalho, considera-se que o fluxo de sólido nos reatores sejam provenientes da vazão de catalisador coqueado que vem do reator de craqueamento catalítico. A taxa de recirculação de catalisador, proveniente da saída do regenerador de leito arrastado e que pode retornar até a base do reator de leito fluidizado, não está sendo levada em consideração.

Uma sugestão para um trabalho futuro seria considerar esta taxa de recirculação. Uma planta industrial que apresenta este tipo de característica pode ser vista na figura 7.1

Para modelar este tipo de unidade seria necessário simular o comportamento de mais um vaso de reação, o de dispersão dos gases, pois parte do sólido que deixa este vaso retorna para o regenerador de leito fluidizado. Além disso, sabe-se que uma fração dos sólidos que deixa o *riser* também retorna diretamente para o combustor. Desta forma, os dados de entrada de composição inicial do coque e temperatura à entrada do regenerador de leito fluidizado são funções das condições de saída do *riser* e fase diluída. Devido a esta dependência, um procedimento iterativo seria necessário.

Para a unidade apresentada na figura 7.1 tem-se a disponibilidade de alguns valores de temperatura ao longo dos vasos de regeneração, além das concentrações de alguns componentes à saída, como pode ser visto na tabela 7.1.

Mesmo sem modelar o vaso de dispersão e sem resolver as equações do modelo de forma iterativa, pode-se fazer uma estimativa sobre a qualidade dos modelos propostos neste trabalho, se for assumido que as condições de entrada do catalisador correspondam a uma média entre as condições de saída de reator de craqueamento catalítico e as condições de saída do regenerador de leito arrastado ascendente. Desta forma, quando esta aproximação é feita, pode-se comparar os dados industriais e os obtidos através dos modelos

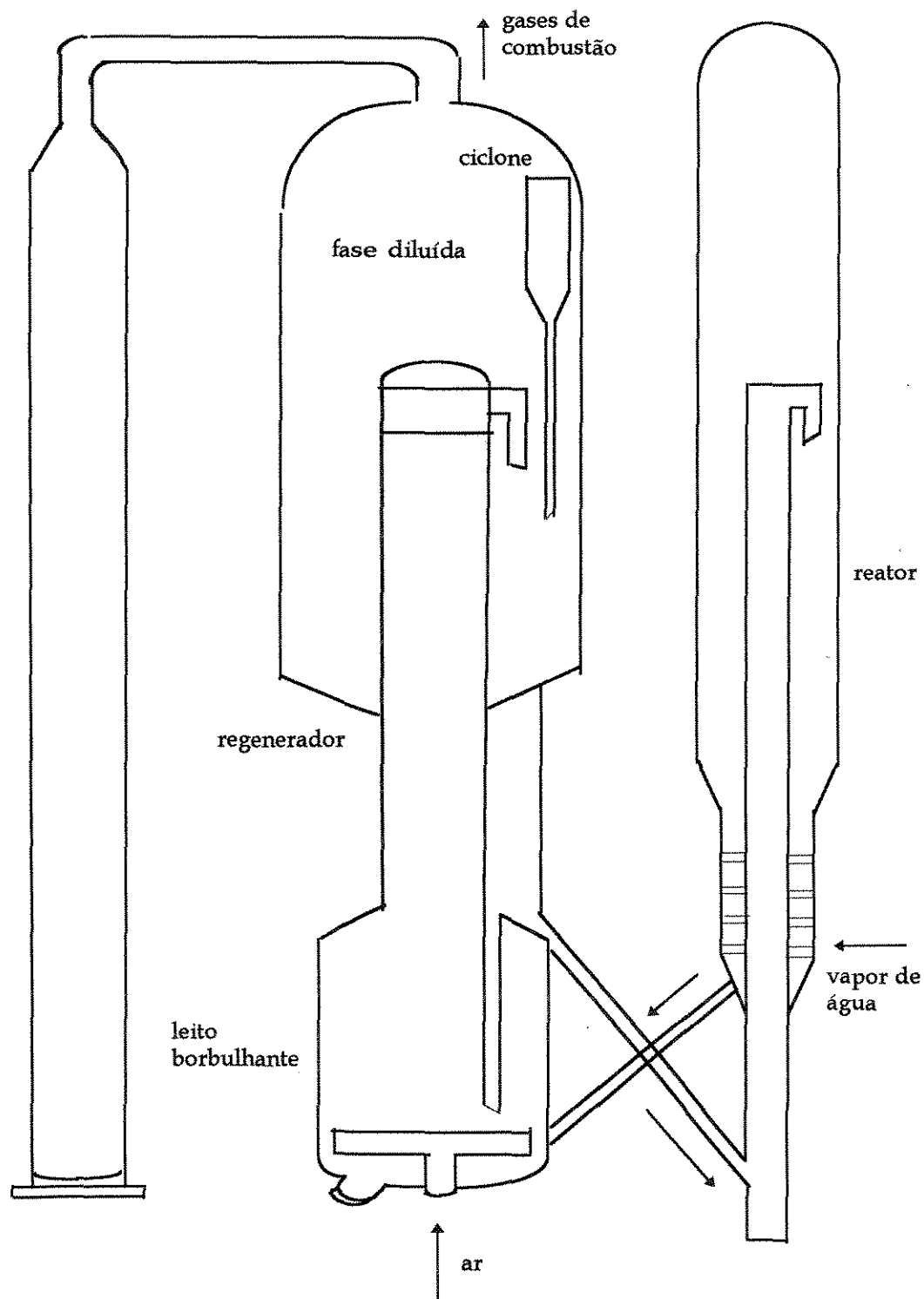


Figura 7.1: Esquema de uma unidade de regeneração de catalisador que utiliza a recirculação de sólido

propostos através da tabela 7.1.

Tabela 7.1: Comparação entre os dados experimentais e calculados através dos modelos apresentados neste trabalho

parâmetro	experimental	calculado
$T^{(3)}$ (K)	941	913
$T^{(4)}$ (K)	945	947
$T^{(5)}$ (K)	972	950
C_c	0.02	0.0174
CO (% vol)	0	0
CO ₂ (% vol)	16.5	16.46
O ₂ (% vol)	2.6	4.3
ρ_{riser} (kg/m ³)	0.964	0.968

onde os superescritos definem:

(3) = temperatura à 915 mm acima da linha do *pipe grid*

(4) = temperatura no final do combustor e início da secção cônica do *riser*

(5) = temperatura ao final do *riser*

As porcentagens volumétricas dos componentes gasosos estão em base seca.

Os resultados obtidos são bastante animadores, podendo se aproximar ainda mais dos dados experimentais quando uma modelagem rigorosa for utilizada para prever a circulação dos sólidos.

Outro fator que merece atenção e pode ser estudado com mais cuidado em trabalhos futuros é a cinética de oxidação homogênea do monóxido do carbono. Embora utilizada em trabalhos de simulação de regeneradores de craqueamento catalítico, ela apresenta uma faixa de validade que às vezes não corresponde às condições de operação do reator. Apesar de qualitativamente apresentar resultados coerentes, a alta eficiência no consumo do CO, gerando grandes variações na temperatura quando esta reação é considerada, pode ser efeito da utilização de uma cinética inadequada de oxidação homogênea do CO.

Apêndice A

Teste para validar o método de solução proposto

Seja o sistema de equações:

$$\frac{dYb}{dx} = Cc \quad (\text{A.1})$$

$$Cc = \int_{x_0}^x x dx \quad (\text{A.2})$$

com as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} x_0 &= 0 \\ Yb &= 0 \text{ em } x = 0 \end{aligned}$$

Resolvendo analiticamente a integral da equação (A.2), substituindo na equação (A.1) e integrando-se tem-se:

$$Yb = \frac{x^3}{6} \quad (\text{A.3})$$

Quando o sistema de equações é resolvido numericamente, a equação (A.2) pode ser escrita, pela utilização da regra dos trapézios, da seguinte forma:

$$Cc = Ccs + (x_{ant} + x) \times \frac{(x - x_{ant})}{2} \quad (\text{A.4})$$

onde:

C_{cs} = variável que guarda o valor da integral do início até a altura correspondente ao incremento anterior ao que está sendo calculado.

x_{ant} = valor de x no início do incremento anterior.

x = valor de x do início do incremento atual.

Substituindo (A.4) em (A.1) tem-se:

$$\frac{dY_b}{dx} = C_{cs} + (x_{ant} + x) \times \frac{x - x_{ant}}{2} \quad (A.5)$$

que é resolvido numericamente pelo uso do método de Runge Kutta de Quarta Ordem.

A tabela que segue compara os resultados obtidos de equação (A.3) e (A.5), validando o método de solução empregado.

Tabela A.1: Comparação entre os resultados obtidos de um sistema de equações resolvido pelo método numérico e analítico.

x	Y _b (analítico)	Y _b (numérico)
1	0.16667	0.16667
2	1.33333	1.33333
3	4.5	4.5
4	10.6667	10.6667

Apêndice B

Calor de reação e específico do gás e sólido

B.1 Cálculo de calor específico

Para representar o calor específico do gás utilizou-se a expressão apresentada por Errazu *et al.* (1979).

$$Cp_g = 0.965 + 11.97 \times 10^{-5} - \frac{5291.7}{T^2} \quad (\text{B.1})$$

onde:

T = temperatura do gás [K]

Cp_g = calor específico do gás [kJ/kg K]

Para a partícula de catalisador utilizou-se também um valor fixo apresentado por Errazu *et al.* (1979):

$$Cp_s = 1.005 \text{ kJ/kgK} \quad (\text{B.2})$$

B.2 Calores de reação das oxidações de combustão

1) Calor de transformação do monóxido de carbono à dióxido de carbono:

Utilizou-se a expressão apresentada por Errazu *et al.* (1979), ou seja:

$$\Delta H_4 = -284375 - 1.653 \times T + 29.51 \times 10^{-4} \times T^2 + \frac{425588.2}{T} \quad (\text{B.3})$$

onde:

ΔH_4 = calor de reação em kJ/ kmol

T = temperatura [K]

2) Calor de transformação do carbono à dióxido de carbono (Errazu *et al.*, 1979)

$$\Delta H_2 = \frac{S}{S+1} \times \Delta H_4 \quad (\text{B.4})$$

onde:

ΔH_2 = calor de reação em kJ/kmol

S = relação molar CO_2/CO

3) Calor de transformação de carbono à monóxido de carbono

É utilizada a expressão generalizada por Peres (1989)

$$\begin{aligned} \Delta H_1 = & -199648. - 124474.8462 \times (n - .7) + (8.56 \times n - .89) \times T - \\ & (3.2275 \times 10^{-3} - 1.7622 \times 10^{-5} \times n) \times T^2 + \\ & (9.3462 \times 10^{-7} \times n - 1.6523 \times 10^{-10}) \times T^3 + \\ & (879815.96 + 197741.53 \times n)/T \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Assume-se neste caso $n = 0$.

4) Calor de formação da água

A partir de expressões de literatura de calor específico dos componentes oxigênio, hidrogênio e água em fase gasosa, obtem-se:

$$\Delta H_5 = -240966.5 - 35.77 \times T + 0.0004685 \times T^2 + 1.354 \times 10^{-6} \times T^3 - 0.6275 \times 10^{-9} T^4 \quad (\text{B.6})$$

onde:

ΔH_5 = calor de formação da água em kJ/kmol

T = temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

Apêndice C

Estudo da porosidade aparente

No modelo de Wong *et al.* (1992), para a determinação do perfil de porosidade axial ao longo do reator, é necessário calcular a constante da zona de aceleração (Γ). Para isto, é preciso encontrar valores de porosidade aparente à entrada do reator, que são funções do diâmetro e massa específica de partícula de catalisador utilizada, velocidade superficial do gás e fluxo mássico de sólidos. Como foi visto na secção 5.2.1, as correlações de porosidade aparente à entrada do reator se dividem em dois grupos:

- Para sólidos do grupo B ($D_p = 174\mu$, $\rho_s = 2500 \frac{Kg}{m^3}$):

$$E_b = 0.25 \times \left(\frac{G}{\rho_s U_g} \right)^{-0.11} \times D_t^{-0.23} \times Re_p^{0.02}$$

$$\text{com } 20 < G < 198 \frac{kg}{m^2 \times s} \text{ e } 4 < U_g < 8 \text{ m/s}$$

- Para sólidos do grupo A ($D_p = 93\mu$, $\rho_s = 2500 \frac{Kg}{m^3}$):

$$E_b = 0.71 \times \left(\frac{G}{\rho_s U_g} \right)^{-0.03} \times D_t^{-0.08} \times Re_p^{-0.12}$$

$$\text{com } 60 < G < 198 \frac{kg}{m^2 \times s} \text{ e } 4 < U_g < 8 \text{ m/s}$$

Estas correlações são restritas a determinadas faixas de operação. Entretanto, em condições industriais, muitas vezes pode-se estar trabalhando em regimes de velocidade superficial do gás e fluxo de sólidos diferentes das especificadas pelas correlações. Este apêndice tem como objetivo observar o comportamento das curvas de porosidade aparente, a fim de verificar se é possível a extrapolação destas curvas para faixas de operação fora das determinadas pelas correlações.

Os gráficos C.1 e C.2 apresentam perfis de E_b em função do fluxo mássico de sólidos, tendo a velocidade superficial do gás como parâmetro, para os casos de grupos de partículas A

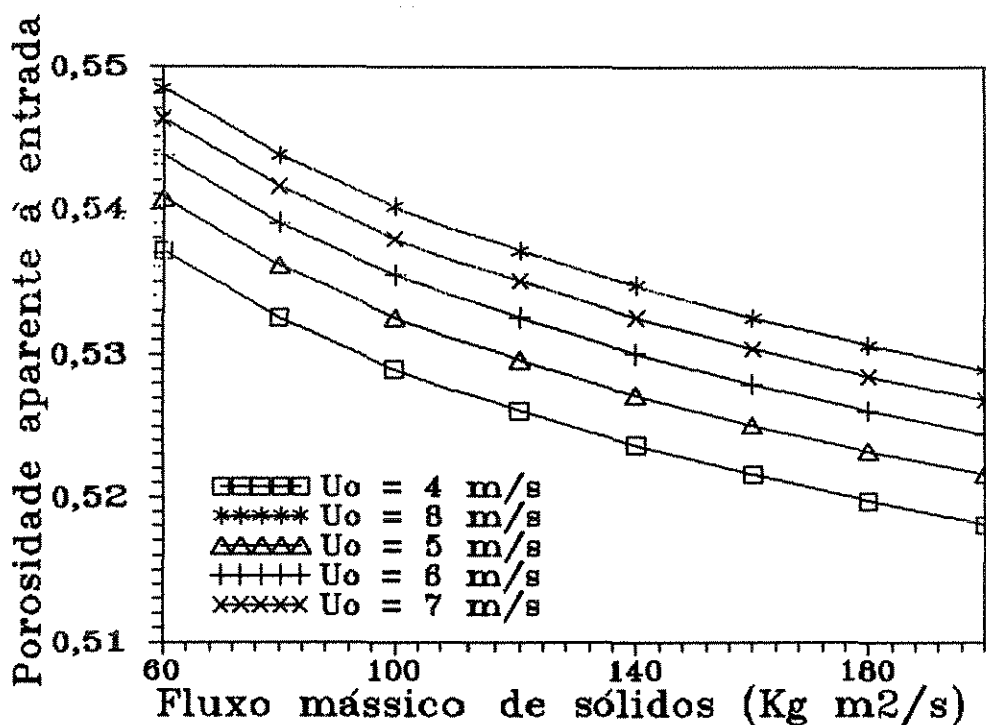


Figura C.1: Porosidade aparente em função do fluxo de sólido, para o grupo A

e B. Como pode ser notado, as curvas são bem comportadas, de forma que, a utilização desta expressão para condições de fluxos de sólido de $250 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, por exemplo, não traria problemas na determinação da porosidade aparente à entrada do reator.

Da mesma forma, os gráficos C.3 e C.4 apresentam curvas bem comportadas de E_b contra a velocidade superficial do gás, tendo o fluxo mássico como parâmetro.

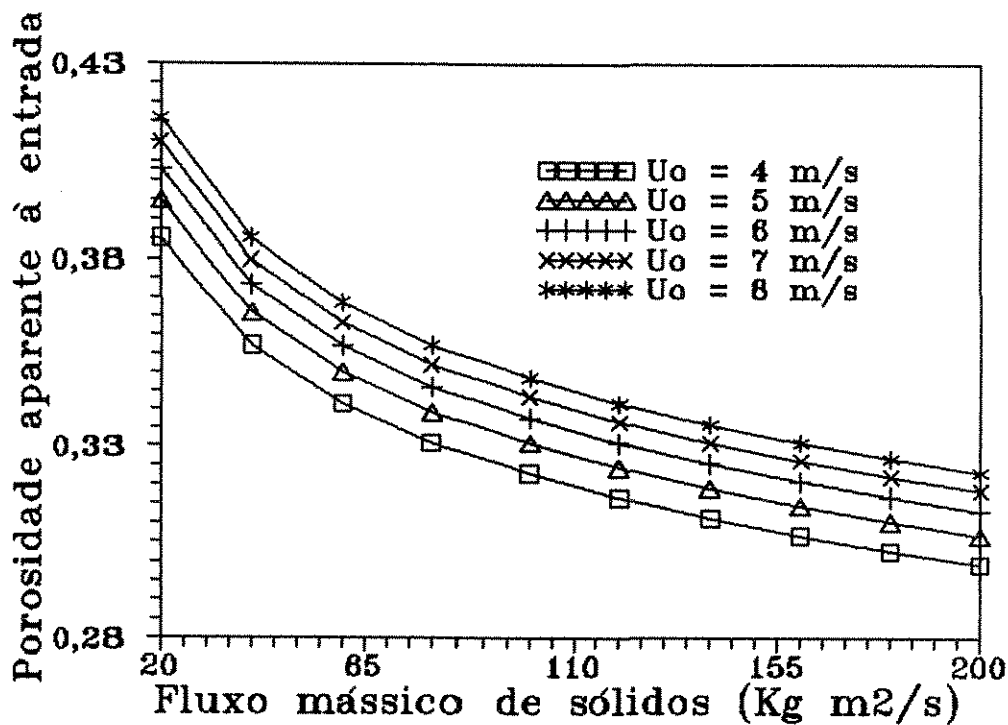


Figura C.2: Porosidade aparente em função do fluxo de sólido, para o grupo B

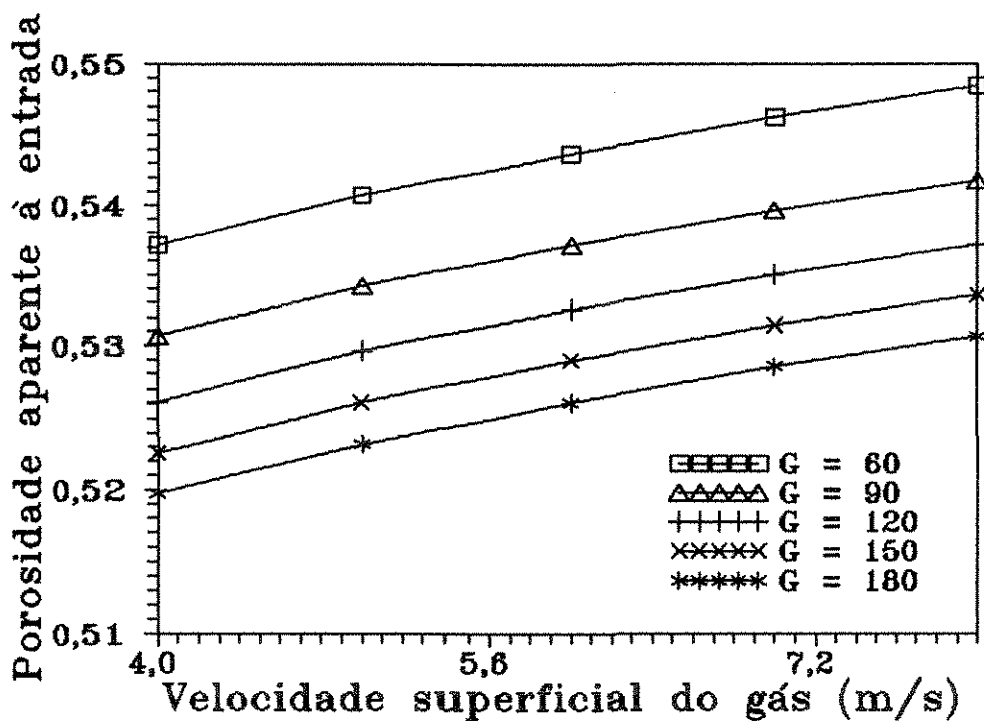


Figura C.3: Porosidade aparente em função da velocidade do gás, para o grupo A

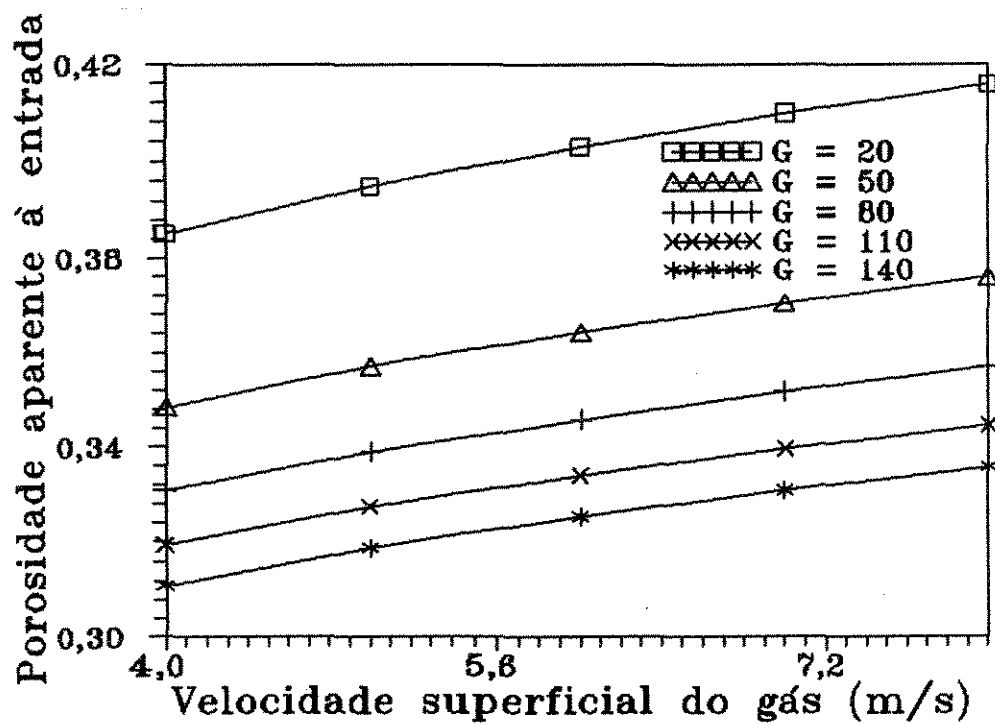


Figura C.4: Porosidade aparente em função da velocidade do gás, para o grupo B

Apêndice D

Cálculo da velocidade terminal da partícula

Serão apresentadas duas formas de se determinar a velocidade terminal da partícula. A primeira utiliza o método gráfico que se encontra em Foust *et al.* (1982). A segunda, em Froment e Bischoff (1990), utiliza a equação de velocidade terminal obtida a partir da força da gravidade e da força de atrito exercida numa partícula esférica pelo gás.

Método 1

Segundo Foust *et al.* (1982), a figura D.1 representa o valor do coeficiente de arraste em função do número de Reynolds tendo a esfericidade da partícula (Ψ) como parâmetro.

Toma-se um ponto “P” com ordenada $N_{Re} = 1$ e abscissa $C_A = \frac{4 \times g \times D_p^3 \times \rho \times (\rho_s - \rho)}{3 \times vis^2}$, e então traça-se uma reta com coeficiente angular -2 passando pelo ponto P.

No ponto de intersecção desta reta com uma das linhas do gráfico D.1 (fixada uma esfericidade), lê-se o valor do número de Reynolds. A partir daí, encontra-se a velocidade terminal através de :

$$u_t = \frac{N_{Re} \times vis}{D_p \times \rho} \quad (D.1)$$

Para a inclusão deste método dentro do programa, é necessário fazer algumas alterações. Primeiramente, deve-se fazer o ajuste das curvas de C_A x N_{Re} para as diversas esfericidades. Para esfericidade igual a um, ajustou-se a curva através de um polinômio de terceiro grau :

$$\log C_A = 0.0140149 \times (\log Re)^3 + 0.0568438 \times (\log Re)^2 - 0.912472 \times \log Re + 1.45767 \quad (D.2)$$

A outra curva é expressa pela equação :

$$\log C_A = -2 \times \log Re + \log C_A^* \quad (D.3)$$

onde:

$$C_A^* = 4 \times g \times Dp^3 \times (\rho_s - \rho) \times vis^2$$

Iguala-se as equações (D.2) e (D.3) para se encontrar o ponto de intersecção das curvas. Desta forma :

$$f(\log Re) = 0.0140149 \times (\log Re)^3 + 0.0568438 \times (\log Re)^2 + 1.087528 \times \log Re + 1.45767 - \log C_A = 0 \quad (D.4)$$

A derivada da equação (D.4) é dada por :

$$df(\log Re) = 0.0420447 \times (\log Re)^2 + 0.1136876 \times \log Re + 1.087528 \quad (D.5)$$

Para se encontrar a raiz da equação (D.4) utilizou-se o método de Newton Rhapson. O valor do número de Reynolds é substituído na equação (D.1), e a velocidade terminal é calculada.

Método 2

O segundo método utiliza correlações apresentadas em Froment e Bischoff (1990). Considerando-se partículas esféricas, pode-se determinar a velocidade terminal das partículas em função de Re:

- Para fluxo laminar ($Re < 0.4$)

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad (D.6)$$

$$V_t = \frac{(\rho_s - \rho) \times g \times D_p^2}{18 \times \mu} \quad (\text{D.7})$$

- Para $Re > 10^3$

$$C_D = 0.43 \quad (\text{D.8})$$

$$V_t = \sqrt{\frac{3.1 \times D_p \times (\rho_s - \rho) \times g}{\rho}} \quad (\text{D.9})$$

- Para $1 < Re < 10^3$, Froment e Bischoff (1990) apresenta uma correlação empírica de Trambouze *et al.* (1984) para o coeficiente de arraste:

$$\ln C_D = -5150 + \frac{69.43}{\ln Re + 7.99} \quad (\text{D.10})$$

onde $Re = \frac{D_p \times V_t \times \rho}{\mu}$

A equação de C_D é resolvida simultaneamente com a equação para velocidade terminal apresentada abaixo, utilizando-se o Método de Newton-Rhapson.

$$V_t = \sqrt{\frac{4 \times g \times D_p \times (\rho - \rho_s)}{3 \times \rho \times C_D}}$$

A velocidade terminal encontrada em cada um dos dois métodos tem valores muito próximos, como pode ser visto na figura D.2.

Quando se determina a velocidade terminal por este segundo método, necessita-se saber em qual regime hidrodinâmico que se está operando. O valor de Reynolds, que é o parâmetro que determina o regime hidrodinâmico, é função da velocidade terminal, que é o parâmetro que se deseja calcular. Desta forma, na obtenção dos resultados do gráfico D.2, utilizou-se do seguinte artifício:

Calcula-se valores de velocidade terminal utilizando-se a equação (D.1) para número de Reynolds 0.4 e 1000. Desta forma, determina-se o limite entre os três regimes hidrodinâmicos. Com os dados de entrada fornecidos, calcula-se então a velocidade terminal

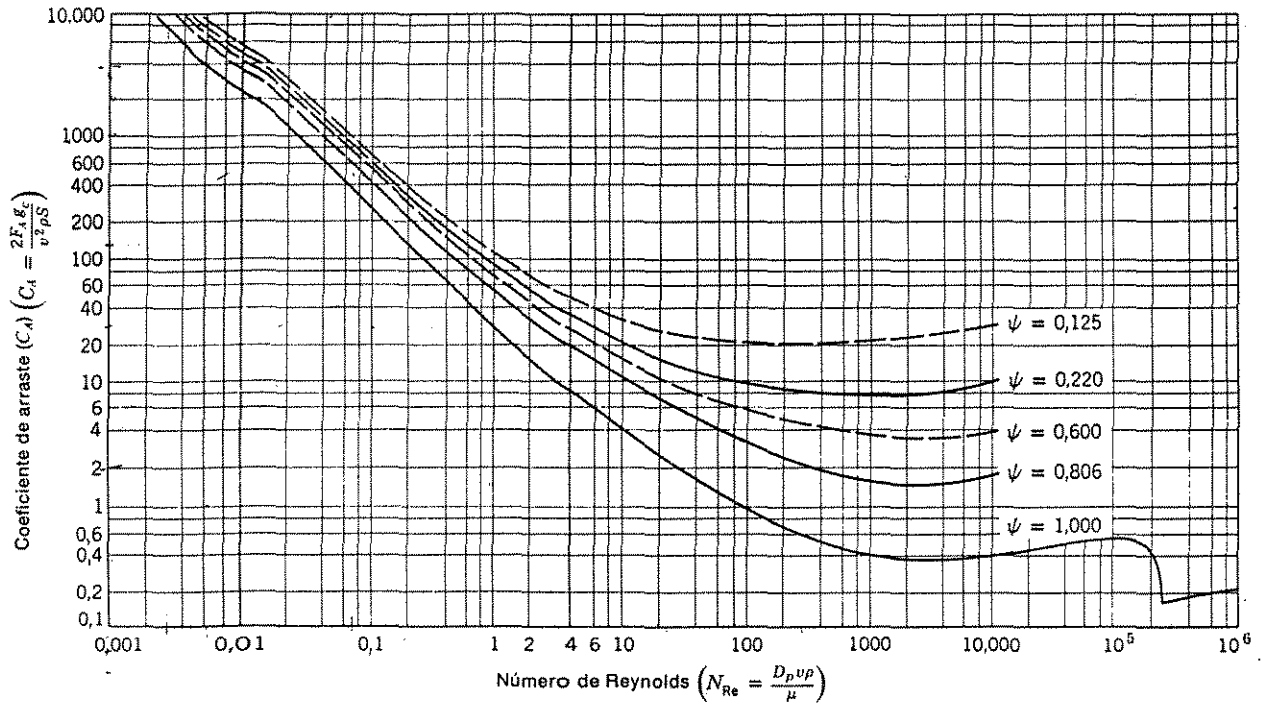


Figura D.1: Perfis do coeficiente de arraste

através da equação (D.7). Se este valor calculado for menor ou igual a aquele obtido da equação (D.1) para $Re = 0.4$, então encontra-se em regime laminar. Caso contrário, calcula-se v_t através da equação (D.9) e, se for maior àquela encontrada a partir da equação (D.1) e $Re = 1000$, o regime é turbulento. Se nenhum dos dois casos forem satisfeitos, encontra-se em regime de transição.

Optou-se pelo método gráfico Foust *et al.* (1982), por ser mais genérico apresentando também solução para esfericidades diferentes de um.

Na correlação empírica de Trambouze *et al.* (1984) para o coeficiente de arraste, apresentado em Froment e Bischoff (1990), o primeiro termo à direita é um valor muito elevado, de maneira que para qualquer que seja o número de Reynolds, o valor de C_D é zero. Observando-se o gráfico apresentado por Froment e Bischoff (1965) de $(C_D Re^2)^{1/3} \times (Re/C_D)^{1/3}$, tendo C_D como parâmetro, para a determinação de coeficientes de arraste para esferas, nota-se que se o primeiro termo à direita da equação de Trambouze *et al.* (1984) for dividido por 1000, os valores de C_D obtidos da correlação ficam coerentes com aqueles obtidos graficamente. Desta forma, esta alteração foi adotada na obtenção dos resultados da figura D.2. O eixo x da figura corresponde aos valores obtidos pelo método de Foust, e o eixo y, pelo método apresentado por Froment e Bischoff (1990).

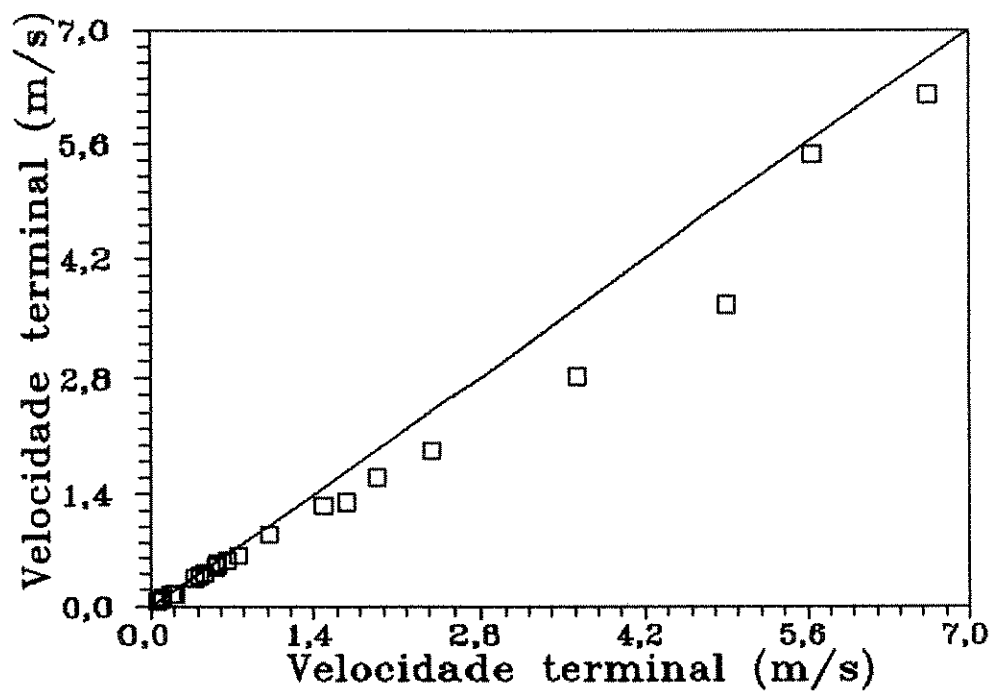


Figura D.2: Comparação entre a velocidade terminal calculada por dois métodos diferentes

Apêndice E

Dedução da equação de porosidade central

O fluxo ascendente de sólidos ,ES, definido por unidade de área de secção transversal do *riser*, é dado a cada posição axial do *riser* por:

$$ES = U_{sc}(1 - E_c)\rho_s\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 \quad (\text{E.1})$$

onde:

U_{sc} = velocidade do sólido no *core*

Isolando-se E_c chega-se a:

$$E_c = 1 - \frac{ES}{U_{sc}\rho_s\left(\frac{r_c}{R}\right)^2} \quad (\text{E.2})$$

Assumindo que as partículas que sobem não interferem de forma significativa umas sobre as outras, a velocidade de ascensão dos sólidos na região diluída pode ser expressa por:

$$U_{sc} = U_{gc} - U_t \quad (\text{E.3})$$

onde:

U_{gc} = velocidade intersticial do gás na região central

U_t = velocidade terminal da partícula

Se for assumido que o gás ascende somente na região do *core*, a velocidade intersticial do gás pode ser expressa por:

$$U_{gc} = \frac{U_o}{E_c} \left(\frac{R}{r_c} \right)^2 \quad (E.4)$$

onde:

U_o = velocidade superficial do gás

A partir do balanço de massa no *riser*, o fluxo ascendente de sólidos, ES , pode ser calculado por:

$$ES = G + W \quad (E.5)$$

onde:

G = fluxo líquido de sólidos ou taxa de recirculação

W = fluxo descendente de sólidos, que se limita à região anular

Assumindo-se que as partículas na região anular movem-se para baixo com uma velocidade próxima à velocidade terminal de uma única partícula, e porosidade na região anular igual à porosidade de mínima fluidização, então o fluxo de descida de sólidos, W , pode ser calculado por:

$$W = \left(1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 \right) \rho_s (1 - E_{mf}) U_t \quad (E.6)$$

Substituindo as equações (E.3) e (E.6) na equação (E.2) chega-se a:

$$E_c = 1 - \frac{G + \left(1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 \right) \rho_s (1 - E_{mf}) U_t}{\rho_s \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 \left(U_o \left(\frac{R}{r_c} \right)^2 - U_t \right)} \quad (E.7)$$

Apêndice F

Estudo paramétrico na correlação de E_{mf}

Como pode ser observado na equação de E_{mf} , a porosidade de mínima fluidização é função direta de alguns parâmetros como: diâmetro da partícula, viscosidade do gás, velocidade de mínima fluidização, massa específica do gás e partícula. A tabela abaixo mostra o efeito que tem a alteração em mais ou menos 15% destes parâmetros no valor da porosidade de mínima fluidização encontrado.

Tabela F.1: Efeito da variação de parâmetros no valor de E_{mf}

parâmetro alterado	valor da alteração	efeito em E_{mf}
diâmetro da partícula	+ 15 %	↓ 0.6 %
diâmetro da partícula	- 15 %	↑ 1.1 %
viscosidade do gás	+ 15 %	↑ 0.6 %
viscosidade do gás	- 15 %	↓ 0.5 %
massa específica do gás	+ 15 %	↓ 0.25 %
massa específica do gás	- 15 %	↑ 0.3 %
massa específica do sólido	+ 15 %	↓ 0.24 %
massa específica do sólido	- 15 %	↑ 0.32 %

Um aumento na viscosidade do gás e diminuição no diâmetro da partícula e massa específica do gás faz com que a porosidade de mínima fluidização aumente, porém a variação é muito pequena, como pode ser visto na tabela acima.

O estudo paramétrico realizado leva em conta os parâmetros que atuam diretamente na correlação de E_{mf} . Outros termos afetam de maneira indireta o valor da porosidade. A massa específica do gás, por exemplo, é função da pressão e temperatura de operação. As tabelas que seguem mostram o efeito da alteração destes dois termos no valor da massa específica e no valor da porosidade de mínima fluidização.

Tabela F.2: Efeito da variação da temperatura e pressão no valor da massa específica do gás

temperatura	pressão	massa específica do gás
+ 15 %	fixo	↓ 13.0 %
- 15 %	fixo	↑ 17.6 %
fixo	+ 15 %	↑ 15.0 %
fixo	- 15 %	↓ 15.0 %
+ 15 %	+ 15 %	fixa
- 15 %	- 15 %	fixa
+ 15 %	- 15 %	↓ 26.1 %
- 15 %	+ 15 %	↑ 35.3 %

Apesar das alterações em sentidos opostos, na temperatura e pressão de operação gerarem variações em mais de 15% no valor da massa específica do gás, seus efeitos na porosidade de mínima fluidização são menores que 1 %.

Tabela F.3: Efeito da variação da massa específica do gás no valor de E_{mf}

variação na massa específica do gás	efeito na E_{mf}
+ 35.3 %	↓ 0.5 %
- 26.1 %	↑ 0.6 %

Apêndice G

Perfis radiais de porosidade para diversas E_{avg}

Um perfil radial de porosidade do leito pode ser obtido através da correlação de Zhang *et al.* (1991), se for conhecido o valor de porosidade média na secção transversal.

O comportamento dos perfis radiais de porosidade, quando se utiliza valores de porosidade média de 0.7, 0.8, 0.9 e 0.95, pode ser visto na figura G.1. Observa-se que as maiores variações encontram-se próximo à parede do reator.

Dividiu-se radialmente o reator em incrementos iguais de tamanho 0.1 cm, representados pelos vários pontos das curvas. A diferença de porosidade entre dois incrementos adjacentes aumenta na direção centro parede. O procedimento de cálculo, adotado para determinar a porosidade da região anular apresentado no capítulo 5, necessita de uma estimativa inicial do raio da região central. Calcula-se então a diferença de porosidade entre cada um dos incrementos adjacentes. Pela visualização dos gráficos, observa-se empiricamente que o ponto onde o comportamento das curvas muda, corresponde ao ponto onde a diferença entre os incrementos é igual a maior diferença encontrada, dividida por 3.5.

A utilização de uma média aritmética para determinar a porosidade média da região anular é justificada pelo comportamento quase linear das curvas nesta região, como pode ser observado na figura G.1.

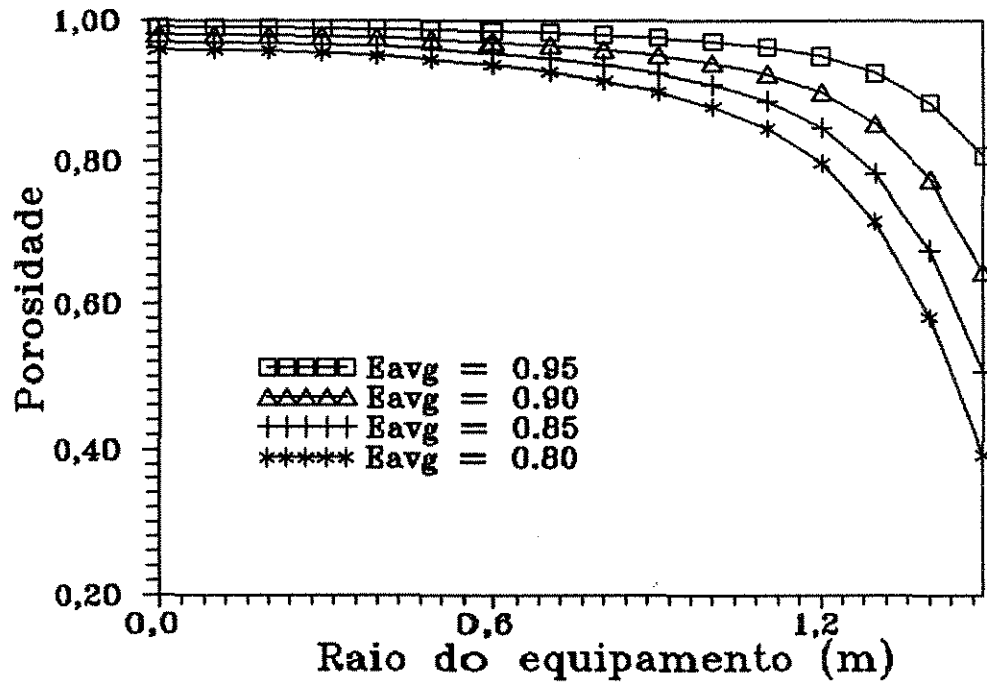


Figura G.1: Perfis radiais de porosidade, em função do raio do equipamento, para alguns valores de porosidade média

Apêndice H

Nomenclatura

A = área de secção transversal [m^2]

a_j, a_b = área específica dos jatos e das bolhas respectivamente [$1/m$]

A_j = área de secção transversal do jato [m^2]

A_{reg} = área da secção transversal do regenerador [m^2]

A_{riser} = área de secção transversal do *riser* [m^2]

A_{ra} = área de secção transversal da região anular do *riser* [m^2]

A_{rc} = área de secção transversal da região central do *riser* [m^2]

a_v = área interfacial entre as fases gasosa e particulada por meio da qual ocorre a troca de calor [m_p^3/m_r^3] ou [m_p^2/m_r^3]

A_{lq} = área de um quadrado formado pela disposição de quatro orifícios da placa [m^2]

C_A = concentração do componente A

C_{Ai} = concentração do componente A no gás na interface entre a zona de reação e difusão [$gmol/cm^3$]

C'_A = concentração do componente A na zona de reação [$gmol/cm^3$]

C_{A0} = concentração do componente A no seio da solução [$gmol/cm^3$]

C_{As} = concentração do componente A na superfície do sólido [$gmol/cm^3$]

C_{car} = concentração mássica de carbono [Kg carbono / Kg catalisador]

C_c = concentração mássica de coque [$Kgcoque/Kgcatal$];

C_{c0} = concentração de coque no catalisador gasto [$Kgcoque/Kgcatal$]

C_b, C_d, C_j, C_{jh} = concentrações de reagentes nas fases bolha, emulsão, jato e no final da altura de penetração dos jatos respectivamente [$Kmol/m^3$]

C_{hid} = concentração mássica de hidrogênio [Kg hidrog / Kg catalisador]

C_p = calor específico do sólido cal/ (g C) ou kJ/kg K

$C_{R,i}$ = concentração molar no *riser* do componente gasoso i [$Kmol/m^3$]

C_s = concentração do sólido [$gmol/cm^3$]

C_{s0} = concentração inicial do sólido [$gmol/cm^3$]

D = variação do diâmetro do cone que caracteriza a forma do jato idealizado na proposta 4 da seção 3.3.3.

- D = taxa de fluxo mássico [Kg/s]
 D = diâmetro do *riser*
 D_a = coeficiente de difusividade do oxigênio [m^2/s]
 D_b = diâmetro da bolha gasosa [m]
 D_c = diâmetro da região *core* do *riser*
 dis = distância entre dois orifícios adjacentes [m]
 D_0 = diâmetro do orifício da grade distribuidora de gás [m]
 DB = diâmetro da bolha de gás [m]
 D_{eA} = difusividade mássica efetiva
 D_p = diâmetro da partícula [μm]
 D_{pI} = diâmetro da partícula [ft]
 D_{pm} = diâmetro médio das partículas [microns]
 dp = diâmetro da partícula
 D_R = diâmetro do *riser*
 D_{ref} = diâmetro do reator de leito fluidizado
 D_t = diâmetro do tubo
 E_b = porosidade aparente em $x = 0$
 E_b = porosidade do leito em função das bolhas
 E_j = fração volumétrica do leito ocupada pelos jatos
 E_{j0} = fração volumétrica ocupada pelos jatos no início do leito
 E_g = porosidade da zona *grid*.
 E_{mf} = porosidade de mínima fluidização
 FAB = vazão molar na fase bolha [$Kmol/s$]
 FAG = vazão molar na fase *grid* [$Kmol/s$]
 FAE = vazão molar na fase emulsão [$Kmol/s$]
 FAJ = vazão molar nos jatos [$Kmol/s$]
 FAT = vazão molar de ar total [$Kmol/s$]
 Fr = número de Froude = $\frac{U_g}{(g \cdot D)^{0.5}}$
 Fr_t = número de Froude = $\frac{V_t}{(g \cdot D)^{0.5}}$
 F_s = fluxo mássico [kg/s]
 G = fluxo mássico de sólidos [$\frac{Kg}{m^2 \cdot s}$]
 G = fluxo mássico de gás ($Kg \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$), usado na equação (6.24)
 G = velocidade superficial mássica [$Kg/m_r^2 \cdot s$], usado na equação (6.25)
 g = aceleração da gravidade [m/s^2]
 g_I = aceleração da gravidade [ft/s²]
 H = altura do leito [m]
 h = coeficiente de transferência de calor gás-filme [cal / (cm² C seg)], no modelo heterogêneo
 h_f = coeficiente de transferência de calor do filme que envolve a partícula [$KJ/m_p^2 \cdot s \cdot K$]
 h_j = altura do jato [m]
 H_{mf} = altura de mínima fluidização [m]
 H_R = altura do *riser*
 H_{rlf} = altura do reator de leito fluidizado

H_{zm} = altura da zona morta

j_H = fator de transferência de calor

k = constante da zona de aceleração [1/m]

k = constante cinética [Kg gás/Kg catalisador]

K = constante da taxa adimensional

K_c = constante da taxa global de reação [$\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}$] no capítulo 2

k_c = constante da taxa de oxidação total do coque [$\text{m}^3/\text{kmol O}_2 \text{s}$]

K_B = termo que representa a taxa de reação na fase bolha [kmol/m^3]

k_b = coeficiente de transferência de massa entre a fase emulsão e a fase bolha [$\text{Kmol}/\text{m}^3 \times \text{s}$]

K_{bc} = coeficiente de transferência de massa entre bolhas e nuvem [1/s]

K_{be} = coeficiente de transferência de massa entre bolhas e emulsão [1/s]

K_c = constante da taxa global de reação [$1/(\text{atm} \times \text{s})$]

K_{ce} = coeficiente de transferência de massa entre nuvens e emulsão [1/s]

K_{DIST} = coeficiente de transferência de calor global através do distribuidor [$W/(\text{m}^2 K)$]

K_E = termo que representa a taxa de reação na fase emulsão [kmol/m^3]

K_{ext} = coeficiente de transferência de calor global com o exterior [$W/(\text{m}^2 K)$]

K_{het} = grupo que representa as taxas de reação heterogêneas [Kmol/m^3]

K_{hom} = grupo que representa as taxas de reação homogêneas [Kmol/m^3]

k_j = coeficiente de transferência de massa entre a fase emulsão e a fase jato [$\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$]
ou [$\text{Kmol}/\text{m}^2 \times \text{s}$]

K_l = constante da taxa da reação de consumo de O_2 pela oxidação do coque ($\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}$)

K_{ll} = constante da taxa da reação de formação de H_2O pela oxidação do coque ($\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}$)

K_{mA} = coeficiente de transferência de massa

k_r = constante cinética da taxa de primeira ordem [$\text{Kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$]

k_{Tb} = coeficiente de transferência de calor da bolha [$W/(\text{m}^2 \text{s})$]

k_{Tj} = coeficiente de transferência de calor do jato [$W/(\text{m}^2 \text{s})$]

K_1 = constante da taxa da reação (2.1) [$\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}$]

K_2 = constante da taxa da reação (2.2) [$\text{atm}^{-1} \text{s}^{-1}$]

k_3 = constante da taxa da reação de oxidação homogênea do monóxido de carbono
[$\frac{(\frac{\text{m}^3}{\text{Kmol}})^{n-1}}{\text{seg}}$]

k_4 = constante da taxa da reação de oxidação heterogênea do CO [$\frac{1}{\text{s}}$]

k_5 = constante da taxa de oxidação do hidrogênio [$\frac{\text{m}^3}{\text{Kmol} \times \text{seg}} \times (\frac{\text{Kgcatal}}{\text{Kgcoque}})^{N-1}$]

L_{acc} = altura da zona de aceleração

M_a = peso molecular do ar (ou agente fluidizante) [Kg/Kmol]

M_c = peso molecular médio do coque [Kg/Kmol]

M_{carb} = peso molecular do carbono [$\text{Kg carb} / \text{Kmol carb}$]

m_j e m_b = parâmetros de transferência de massa para as regiões jato e bolha respectivamente

M_{hid} = peso molecular do hidrogênio [$\text{Kg hidrog}/\text{Kg catalisador}$]

n = razão estequiométrica (mol sólido/ mol gás), no modelo heterogêneo

- n = razão atômica entre o hidrogênio e o carbono (CH_n)
 N_q = número de quadrados formado pela disposição de quatro orifícios da placa
 N_o = Número de orifícios no distribuidor de ar (ou agente fluidizante)
 P = pressão do sistema [atm];
 Pr = número de Prandtl
 P_2 = massa específica do sólido
 Q = fluxo mássico através do reator [$\text{Kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
 Q_g = fluxo mássico do gás [kg/s]
 Q_s = fluxo mássico do sólido [kg/s]
 Q_o = vazão volumétrica de gás em cada orifício da grade distribuidora de ar [m^3/s]
 r = variável independente
 r = coordenada radial no modelo heterogêneo
 R = constante dos gases ideais
 R = raio do riser [m]
 R = raio externo da partícula no modelo heterogêneo
 r_c = raio da região central [m]
 r_c = raio do centro que não reage no modelo heterogêneo
 r_c = taxa do oxidação do coque [kmol coque/kg cat s]
 r'_c = taxa do oxidação do coque [kg coque/kg cat s]
 Rc = taxa de reação do coque [kmol/s]
 r_{car} = taxa do oxidação do carbono [kmol carb./kg cat s]
 r'_{car} = taxa do oxidação do carbono [kg carb./kg cat s]
 R_{CO} = taxa de formação de CO na oxidação do coque [kmol/s]
 R_{CO_2} = taxa de formação de CO_2 na oxidação do coque [kmol/s]
 R_{H_2O} = taxa de formação de H_2O na oxidação do coque [kmol/s]
 R_{O_2} = taxa de consumo de O_2 na oxidação do coque [kmol/s]
 r_{T_i} = termo que aparece na equação (4.2) e que representa a diferença líquida de concentração de cada um dos componentes em fase gasosa devido à taxa de reação [Kmol/seg]
 R_1 = taxa da reação (2.1) [kmol s^{-1}]
 R_2 = taxa da reação (2.2) [kmol s^{-1}]
 r_3 = taxa de reação de oxidação homogênea de CO [$\frac{\text{Kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$]
 r_4 = taxa da reação de oxidação catalítica de CO [$\frac{\text{Kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$]
 r_5 = taxa de reação de oxidação do hidrogênio [$\frac{\text{Kmolhidrog}}{\text{Kgcat} \cdot \text{seg}}$]
 Re = número de Reynolds = $\frac{U_s \cdot \rho \cdot D_p}{\mu}$
 Re_p = Número de Reynolds da partícula = $\frac{V_t \cdot \rho \cdot D_p}{\mu}$
 REAS, REASOMA = termos de acúmulo
 S = razão molar entre CO_2 e CO no sítio do catalisador
 S_θ = termo de geração
 Sh^* = número de Shewood modificado, ($K_{m_A} R / D_{e_A}$)
 t = variável independente
 t = tempo de permanência do sólido no reator, no modelo heterogêneo
 T = temperatura [K]

T_g = temperatura do gás [K]
 T_{max} = temperatura máxima
 TR = tempo de residência
 T_s = temperatura do sólido [K]
 u = velocidade
 U_b = velocidade de ascensão da bolhas [m/s]
 U_{mf} = velocidade de mínima fluidização [m/s]
 U_s = velocidade superficial do gás [m/s]
 u_s = velocidade superficial do fluido [$m_f^3/m_r^2.s$]
 U_t = velocidade terminal [m/s]
 U_o = velocidade superficial do gás [m/s]
 V = volume total do leito [m^3]
 v = velocidade
 v_{sol} = velocidade de ascensão do sólido
 V_e = volume de emulsão [m^3]
 V_g = volume da zona *grid* [m^3]
 V_{mf} = velocidade para manter o leito nas condições de mínima fluidização [ft/s]
 V_{mp} = volume da zona de mistura perfeita
 V_p = velocidade da partícula
 Y = fração molar de oxigênio
 y = fração de peso [Kg/Kg]
 Y_b = fração molar de oxigênio nas bolhas
 Y_e = fração molar de oxigênio na emulsão
 Y_{bant} e Y_{eant} = valores das frações molares de oxigênio nas fases bolha e emulsão respectivamente no incremento anterior
 YBS, YES = termos de acúmulo.
 YCO = fração molar de CO
 YCO_2 = fração molar de CO_2
 Y_g = fração molar de oxigênio na fase *grid*
 YH_2O = fração molar da água
 Y_j = fração molar de oxigênio nos jatos
 Y_{mp} = fração molar de O_2 presente na zona de mistura perfeita
 YO_2 = fração molar de oxigênio
 Y_{zm} = fração molar de O_2 na zona morta
 Y_0 = fração molar de oxigênio à entrada do reator
 Y'_0 = fração molar de oxigênio no final da altura de penetração dos jatos
 x = coordenada axial [m]
 $xant$ = altura do reator correspondente ao incremento anterior [m]
 XM = tangente de α
 w = velocidade
 W = peso do reagente sólido na partícula no tempo t , no modelo heterogêneo
 W_0 = valor inicial do reagente sólido na partícula no tempo t , no modelo heterogêneo
 W = massa de catalisador [Kg]

- W_e = massa de catalisador presente na fase emulsão [Kg]
 W_g = massa de catalisador presente na região dos jatos [Kg catalisador]
 W_I = massa de catalisador no incremento [Kg]
 W_{mp} = massa de catalisador presente na zona perfeitamente agitada [Kg]
 z = variável independente
 z = estreita camada da partícula onde a reação química se processa, no modelo heterogêneo
 α = ângulo formado entre o jato e a base do leito
 $\alpha = 90 - \theta$
 α = fração volumétrica da nuvem
 α = coeficiente de transferência de calor convectivo ($\text{KJ m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 α_I = coeficiente usado na equação para o cálculo de E_{mf}
 β = fração de gás que foi na fase bolha
 β_I = coeficiente usado na equação para o cálculo de E_{mf}
 δ = raio adimensional da região central (r_c/R), no modelo heterogêneo
 ΔH_R = calor de reação [kJ/kmol]
 Γ = constante da zona de aceleração = $1 - \frac{(1-E_\infty)}{(1-E_0)}$
 Γ_ϕ = coeficiente de difusão
 λ = condutividade térmica [KW/mK]
 λ_g = condutividade térmica do gás ($\text{KJ m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{C}^{-1}$)
 μ = viscosidade do gás [$N \cdot s / m^2$] ou [kg/m² s]
 μ = parâmetro do modelo que expressa o grau de agitação das partículas
 μ_I = viscosidade do gás [lb/ft² s]
 ν = coeficiente estequiométrico da reação R4
 Ω = área da secção transversal do reator [m²]
 ϕ = variável dependente utilizada na equação (5.1)
 ϕ = fator *slip*
 $\phi = \frac{r}{R}$, coordenada radial adimensional
 $\Phi = R \left(\frac{kC_{A0}\sigma}{6nD_{eA}} \right)^{\frac{1}{2}}$
 ρ = massa específica do gás [kg/m³]
 ρ_{gI} = massa específica do gás [lb/ft³]
 ρ_s = massa específica do sólido [kg/m³]
 ρ_{sI} = massa específica do sólido [lb/ft³]
 σ = razão do gradiente de concentração do fluido na interface entre as zona de reação e zona de difusão, pelo gradiente linear através da zona de reação.
 θ = ângulo de expansão do jato
 θ = variável independente na equação (5.1)

Subscrito

- a = região anular do *riser* (*annulus*)
 A = refere-se ao reagente no fluido na equação (6.1)

avg = média

app = aparente

b = bolha

c = região central do *riser* (*core*)

d = densa

g1, g2, g3 referem-se à zona morta, quasi morta e de mistura intermitente respectivamente

i = refere-se ao componente, podendo ser O₂, CO, CO₂, H₂O

i = intersticial, nos cálculos de velocidade e fator *slip* do capítulo 5

i = refere-se à região de interface entre as zonas de difusão e zona de reação química na equação (6.1)

j = fase jato

l, m = reações homogêneas e heterogêneas respectivamente.

mf = mínima fluidização

R = *riser*

S = refere-se ao componente sólido na equação (6.2)

0 = condição de entrada ou inicial

0 = refere-se à condição da superfície externa à partícula no modelo heterogêneo.

∞ = zona de fluxo totalmente desenvolvido

Bibliografia

- [1] ABRANOVICH, G. N., (1963) "The Theory of Turbulent Jets", MIT Press, Cambridge, Mass.
- [2] AMOS, G.; RHODES, M.J.; MINEO, H., (1993) "Gas Mixing in Gas-Solids Risers", *Chem. Eng. Sci.* Vol. 48, No. 5, pp. 943-949.
- [3] ARENA, U.; MALANDRINO, A.; MASSIMILLA, A. (1991), "Modelling of Circulating Fluidized Bed Combustion of a Char", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 69, pp.860-868.
- [4] ARTHUR, J. R. (1951), "Reactions between Carbon and Oxygen", *Trans. Faraday Soc.*, vol 47, pp 164.
- [5] BADER, R., FINDLAY, J.; KNOWLTON, T. M., in P. BASU and J. F. LARGE (eds), *Circulating Fluidized Bed Technology II*, Pergamon Press, Oxford, (1988), pp. 123.
- [6] BAERNS, M.; FETTING, F. (1964), "Quenching of a Hot Gas Stream in a Gas Fluidized Bed", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 20, pp. 273-280.
- [7] BALAKRISHNAN, A. R.; PEI, D. C. T. (1975) *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 53, pp. 231.
- [8] BASOV, V. A.; MARKHEVA, V. I.; MELIK-AKHNAZAROV, T. K.; OROCHKO, D. I. (1969), " Investigation of the structure of a non-uniform fluidized bed", *International Chemical Eng.*, vol 9, No. 2, pp.263-266.
- [9] BEHIE, L. A. (1972), "Momentum, Heat and Mass Transfer from a Grid Jet in a Large Gas Fluidized Bed", *Ph. D. Thesis*, The University of Western Ontario, London, Ontario
- [10] BEHIE, L.A., KEHOE, P. (1973), "The Grid Region in a Fluidized Bed Reactor", *AIChE Journal*, volume 19, number 5.
- [11] BERRUTI, F.; KALOGERAKIS, N., (1989) "Modelling the Internal Flow Structure of Circulating Fluidized Beds", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* , volume 67, pages 1010 - 1014.

- [12] BOLTON, L. W.; DAVIDSON, J. F. (1988) "Recirculating of Particles in Fast Fluidized Risers", *Circulating Fluidized Bed Technology*, P. Basu, ed., Pergamon, Oxford.
- [13] BONDI, A.; MILLER, R. S.; SCHLAFFER, W. G. (1962) "Rapid Deactivation of Fresh Cracking Catalyst", *I & EC Process Design and Development*, vol. 1, No. 3., pp. 196-203.
- [14] BOWEN, J. H. ;CHENG, C. Y. (1969) *Chem. Eng. Sci*, No. 24, pp 1829.
- [15] BURKUR, D. B.; NASIF, N. (1985), "The Effect of Bubble Size Variation on the Performance of Fluidized Bed Reactors", *Chem. Eng. Sci.* vol. 40, pp. 1925-1933.
- [16] BUKUR, D. B.; NASIF, N.; DALY, J. G. (1987) " On the Use of Effective Bubble Diameters in the Countercurrent Back mixing Model for Fluid Bed Reactors", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 42, pp. 1510-1513.
- [17] CALDERBANK, P. H.; PEREIRA, J. BURGESS, M. M., (1976) *Intrnl. Fluidization Conf.*, Pacific Grove, Calif., p.261
- [18] DAVIDSON, J.F., HARRISON, D. (1963), " Fluidized Particles", Cambridge University Press, Cambridge.
- [19] DEEMTER, J.J. van (1961), "Mixing and Contacting in gas-solid Fluidized Beds", *Chem. Eng. Sci.*, vo. 13, pp.143-154.
- [20] DONADONO, S.; MASSIMILLA, L. (1978)
In 'Fluidization' (J. F. Davdson and D. L. Keairns, eds.), pp. 375-380. Cambridge University Press, London and New York.
- [21] DONADONO, S.; MARESCA, A.; MASSIMILLA, L. (1980) "Gas Injection in Shallow Beds of Fluidized Coarse Solids", *Ing. Chem. Ital.*, vol. 16, No. 1-2, pp. 1-10.
- [22] DONSI, G.; MASSIMILLA, L.; COLANTUONI, L.; (1980) in *In 'Fluidization'* (J. R. Grace and J. M. Matsen, eds.), pp.297-304. Plenum, New York.
- [23] DUTTA, S.; WEN, C. Y.; BELT, R. J. (1977) "Reactivity of Coal and Char. 1. In Carbon Dioxide atmosphere", *Ind. Engng. Chem., Process Des. Dev.* vol. 16, pp. 20
- [24] ERRAZU, A.F., de LASA, H.I., SARTI, F. (1979), " A Fluidized Bed Catalytic Cracking Regenerator Model : Grid Effects", *Canadian Journal Chemical Eng.*, volume 57.
- [25] FALTSI-SARAVELOU, O., VASALOS, I.A. (1991), "FBSim: A Model for Fluidized bed Simulation - I. Dynamic Modelling of an Adiabatic Reacting System of Small Gas Fluidized Particles", *Computers Chemical Eng.* volume 15, number 9.

- [26] FALTSI-SARAVELOU, O.; VASALOS, I.A.; DIMOGIORGAS, G. (1991), "FBSim: A Model for Fluidized bed Simulation - II. Simulation of an Industrial Fluidized Bed Catalytic Cracking Regenerator", *Computers Chemical Eng.* volume 15, number 9.
- [27] FILLA, M.; MASSIMILLA, L.; VACCARO, S. (1981), *Journ. Eur. Fluid.*, p. 4,1-4,5.
- [28] FLOAREA, O.; STRAJA, S. (1989), "A Non-Isothermal Grid Model for Catalytic Fluidized-bed Reactors", *Chem. Eng. Sci.*, vol 44, No. 3, pp. 641-648.
- [29] FORD, W. D.; REINEMAN, R. C.; VASALOS I. A. (1977), "Operating Cat Crackers for Maximum Profit"
- [30] FOUST; WENZEL; CLUMP; MAUS; ANDERSEN (1982), "Princípios das Operações Unitárias", segunda edição, 1982.
- [31] FREYCHET, N.; BRIENS, C. L.; BERGOUGNOU, M. A.; LARGE, J. F. (1989), "A New Approach to Jet Phenomena Gas Entrainment and Recirculation in a Bidimensional Spouted Fluidized Bed", *Canadian Journal Chem. Eng.*, vol.67, pp.191-199.
- [32] FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B., (1965) "Chemical Reactor Analysis and Desing", primeira edição, 1965.
- [33] FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B., (1990) "Chemical Reactor Analysis and Desing", segunda edição, 1990.
- [34] GAN-TANG CHEN; JER YU SHANG; C. Y. WEN (1982), "Mathematical Model System of Bubbling Fluidized-bed Reactors", *Fluidization: Science and Technology*, Conference Papers, China-Japan.
- [35] GIDASPOW, D.; TSUO, Y. P (1990), "Computation of Flow Patterns in Circulating Fluidized Beds", *AIChE Journal*, vol. 36, No. 6, pp.885-896, (1990)
- [36] GRACE, J.R. (1984), "Generalized models for isothermal fluidized bed reactors", Cap 13 in *Recent Advances in Engineering Analysis of Chemically Reacting Systems*, ed. L. K. Doraiswamy, Wiley Eastern, New Delhi, pages 237-255.
- [37] GRACE, J. R.; de LASA, H. I. (1978), "Reaction Near the Grid in Fluidized Beds", *AIChE Journal*, vol 24, No. 2.
- [38] HARTGE, E., Y. LI, J. WERTHER (1986), "Analysis of the Local Structure of the Two-Phase Flow in a Fast Fluidized Bed", *Circulating Fluidized Bed Technology*, P.Basu, ed., Pergamon, Oxford.
- [39] HO, T.C., KO, K.N., CHANG, C.C., FAN, L.T. (1984), "Dynamic Simulation of a Shallow-jetting fluidized-bed coal combustor", *Powder Technology*, vol. 53, pp. 247-256.

- [40] HOWARD, J. B.; WILLIAMS, G. C.; FINE, D. H. (1973), "Kinetics of Carbon Monoxide Oxidation in Post Flame Gases". *14th Symp. Int. Combustion*, Combustion Institute, pp. 975.
- [41] HUGHES, R. (1984) "The Application of Noncatalytic Reaction Theory to the Regeneration of Coked Catalysis", capítulo 12 do livro *Recent Advances in the Engineering Analysis of Chemically Reacting Systems*, Edited by L. K. Doraiswamy, Wiley Eastern.
- [42] JIN YONG; SUN ZHUFAN; WANG ZHANWEN; PENG BINGPU (1982), "Investigations on Branches Pipe Distributors for Fluidized Beds" *Fluidization: Science and Technology*, Conference Papers, China-Japan.
- [43] KATO, K.; WEN, C. Y. (1969) "Bubble Assemblage Model for Fluidized Bed Catalytic Reactors" *Chem. Eng. Sci.*, vol.24, pp.1351-1369.
- [44] KECECIOGLU, I.; KEAIRNS, D. L. (1989) "Computation of Solid Circulation Rates in a Fluidized Bed from Tracer Particle Concentration Distributions", *The Canadian Journal of Chemical Eng.*, vol 67.
- [45] KRISHNA, A. S.; PARKIN, E. S. (1985) "Modelling the Regenerator in Commercial Fluid Catalytic Cracking Units", *Chem. Eng. Proc.*, pp 57-62.
- [46] KUNNI, D., LEVENSPIEL, O. (1968), "Bubbling bed model" - I. & E. C. Fundamentals, vol. 7, No.3, pp. 446-452 (august. 1963)
- [47] KUNNI, D., LEVENSPIEL, O. (1969), "Fluidization Engineering", Willey, New York.
- [48] de LASA, H. GRACE, J.R. (1979), "The Influence of the Freeboard Region in a Fluidized Bed Catalytic Cracking Regenerator", *AIChE Journal*, volume 25, number 6.
- [49] de LASA, H. I.; PEREZ-ITURRIOZ, J.; ROST, E.; DIECKINSON, J. (1983), "Regeneration of Cracking Catalyst Using the Pulse Technique", *Proc. Can. Soc. Chem. Engng. Conference*, Toronto, 538-540.
- [50] de LASA, H. I.; SCHINDLER, H. (1984), "Kinetic Studies of the Fast Combustion of Coke Deposited on Cracking Catalysts", *Inst. Chem. Eng. Symp. Series v. 87*, pp. 69-74.
- [51] LEVA, M. (1960), "Fluidization", McGraw-Hill, New York
- [52] LIANG-SUN LEE, SHUH-WOEI YU, CHUNG-TIEN CHENG (1989), "Fluidized-bed Catalyst Cracking Regenerator Modelling and Analysis", *The Chemical Engineering Journal*, vol 40, pp. 71-82.

- [53] MACIEL FILHO; LONA BATISTA (1994, a), "Modelagem Matemática de Regeneradores Industriais de Catalisadores de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado", *Congresso Latinoamericano de Transferência de Calor e Matéria*, Venezuela-Caracas
- [54] MACIEL FILHO; LONA BATISTA (1994, b), "Modelagem Matemática de Regeneradores Industriais de Craqueamento Catalítico", *XXI ENEMP*, Belo Horizonte, Brasil.
- [55] MACIEL FILHO; LONA BATISTA (1994, c), "Modelagem Matemática de um reator de Leito Arrastado Ascendente Usado como Regenerador de Partículas de Catalisador", *Congresso Latinoamericano de Transferência de Calor e Matéria*, Venezuela-Caracas
- [56] MACIEL FILHO; LONA BATISTA (1994, d), "Mathematical Modelling of Catalytic Regenerator", *ELAIQ: Encontro Latinoamericano de Engenharia Química*, Chile-Antofagasta
- [57] MACIEL FILHO; LONA BATISTA (1994, e), "Simulação de Regeneradores Industriais do Processo de Craqueamento Catalítico" *10º Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, São Paulo, Brasil
- [58] MACIEL FILHO; LONA BATISTA (1994, f), "Simulação de Regeneradores de Craqueamento Catalítico Assumindo Modelo Heterogêneo", *IV Congreso Argentino de Ingeniería Química*, Santa Fe, Argentina.
- [59] MAHMOUD, M. EL-HALWAGI; MAHMOUD, A. EL-RIFAI (1988), "Mathematical Modeling of Catalytic Fluidized-Bed Reactors - I. the Multistage Three-Phase Model", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 43, pp. 2477-2486.
- [60] MARTIN, M. P.; DEROUIN, C.; TURLIER, P.; FORISSIER, M.; WILD, G.; BERNARD, J. R. (1992), "Catalytic Cracking in Riser Reactors: Core-Annulus and elbow effects", *Chem. Eng. Sci.*, vol.47, No. 9-11, pp. 2319-2324.
- [61] MASAYUKI HORIO, JIN LIU, IWAO MUCHI (1982); "Particle Behavior in the Fluidized-bed Grid Zone, Bubbling Zone and Freeboard", *Fluidization: Science and Technology*, Conference Papers, China-Japan.
- [62] MASSIMILLA, L (1985); "Gas Jets in Fluidized Beds", Capítulo 4 do livro *Fluidization*, segunda edição, Edited by J. F. Davidson, R. Clift, D. Harrison.
- [63] MASSOTH, F. E. (1967) *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* vol.6, pp. 200
- [64] MAY, W. G. (1959) "Fluidized-bed reactor studies", *Chem. Eng. Prog* vol. 55, pp. 49-56.
- [65] DE MICHELLE, G.; ELLA A.; MASSIMILLA, L. (1976), "The Interaction Between Jets and Fluidized Beds", *Ing. Chem. Ital.* vol. 2, No. 11-12, pp. 155-162.

- [66] MIYAUCHI, T.; MOROOKA, S. (1969), *Chem. Eng. Japan*, v. 33, p. 369.
- [67] MOLEY, K.; De LASA, H. I. (1987), " On the Determination of Kinetic Parameters for the Regeneration of Cracking Catalyst", *Canadian Journal Chem. Eng.* vol. 65, pp. 773-777.
- [68] MORROKA, S., KAWAZUISHI, K.; KATO, Y. (1980), *Powder Technol.*, 26, pp.75.
- [69] ORCUTT, J. C. (1962) in DAVIDSON, J. F.; HARRISON, D. (1971), pp. 428 (*Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, vol.38, pp1)
- [70] PARTRIDGE, B. A.; ROWE, P. N. (1966), *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, vol. 44, T347.
- [71] PATIENCE, G. S.; CHAOUKI, J. (1990), *Chem. Eng. Res. Des.*, 68(A), 301
- [72] PATIENCE, G. S.; CHAOUKI, J.; KENNEDY, G., in P. BASU, M. HORIO and M. HASATANI (eds), *Circulating Fluidized Bed Technology III*, Pergamon, Oxford. (1991), pp. 599.
- [73] PATIENCE, G. S.; CHAOUKI, J.; BERRUTI, F.; WONG, R. (1992) "Scaling Considerations for Circulating Fluidized Bed Risers", *Powder Technology*, volume 72, pages 31 - 37.
- [74] PEREIRA, J.; CHANDRASEKHARAN, K.; CALDERBANK, P. H. (1981) " A Revised Model for Predicting the Performance of a Fluidized-Bed Catalytic Reactor", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 36, pp. 239-242.
- [75] PERES WAGNER, (1989) "Modelagem Matemática de Regeneradores Industriais de Catalisadores de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado" *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE
- [76] RHODES, M. J. (1986), *Ph. D. Thesis*, Univ. Bradford.
- [77] RHODES, M. J.; GELDARD, D. (1989) *Chem. Eng. Res. Des.*, 67, 20.
- [78] RHODES, M. J. (1990), "Modelling the Flow Structure of Upward-Flowing Gas-Solids Suspensions", *Powder Technology*, vol 60, pp.27-38
- [79] SENIOR, R. C.; BRERETON, C.; (1992) "Modelling of Circulating Fluidised-Bed Solids Flow and Distribution", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 47, No. 2, pp.281-296.
- [80] SHETTIGAR, U. R.; HUGHES, R. (1971) "Prediction of Transient Temperature Distribution in Gas-Solid Reactions", *Chem. Eng. Journal*, vol. 3, pp. 93-99
- [81] THEOLOGOS, K. N.; MARKATOS, N. C. (1992), "Modelling of Flow and Heat Transfer in Fluidized Catalytic Cracking Riser-Type Reactors", *Trans IChemE*, vol 70, Part A, 1992.

- [82] TONE, S. MIURA, S.-i; OTAKE, T. (1972), " Kinetics of Oxidation of Coke on Silica-Alumina Catalysts", *Bull. Jap. Petrol. Inst.* vol. 14, pp.76.
- [83] TRAMBOUZE, P.; VAN LANDEGHEM, H.; WAUCQUIER, J. P., (1984), *Les Réacteurs Chimiques*, Eds. Technip, Paris.
- [84] TSUO, Y. P., GIDASPOW, D. (1990), "Computation of Flow Patterns in Circulating Fluidized Beds", *AIChE Journal*, vol. 36, No. 6, pp. 885-896.
- [85] WANG, G. -x; S. -x, LIN; W. -J. MO; C. -I. PENG; G. -h., YANG (1986) "Kinetics of combustion of carbon and hydrogen in carbonaceous deposits on zeolite - type cracking catalysts", *Ind. Engng. Chem. Process. Des. Dev.*, 25, pp 626.
- [86] WEINSTEIN, H.; LI, J. (1989) " An Evaluation of the Actual Density in the Acceleration Section of Vertical Risers", *Powder Technology* pp. 77-79.
- [87] WEISZ (1968) "Combustion of Carbonaceous Deposits with Porous Catalyst Particle III. The CO₂/CO product ratio", *J. Catal.*, vol 6 pp.425.
- [88] WEN, C. Y. (1984) "Flow Regimes and Flow Models for Fluidized Bed Reactors", capítulo 14 de livro *Recent Advances in the Engineering Analysis of Chemically Reacting Systems*, Edited by L. K. Doraiswamy, Wiley Eastern.
- [89] WERTHER, J. (1978), " Mathematische Modellierung von Wirbelschichtreaktoren", *Chemie-Ingr-Tech* vol.50, pp.850-860.
- [90] WERTHER, J.; HEGNER, B. (1980), " Ermittlung optimaler Betriebseinstellungen für technische Wirbelschichtreaktoren", *Chemie-Ingr-Tech.*, vol. 52, pp.106-113.
- [91] WESTERINK, E. J.; WESTERTERP, K. R. (1990) "Safe Design and Operation of Fluidized-Bed Reactors: Choice between Reactor Models", *Chem. Eng. Sci.* vol. 45, No.1, pp. 333-345.
- [92] WONG, R.; PUGSLEY, T.; BERRUTI, F. (1992) "Modelling the Axial Voidage Profile and Flow Structure in Risers of Circulating Fluidized Beds", *Chemical Engineering Science*, volume 47, number 9 - 11, pages 2301-2306.
- [93] YANG W. C.; KEAIRNS D. L. (1980), *In 'Fluidization' (J. R. Grace and J. M. Matsen, eds.)*, pp. 305-314. Plenum, New York.
- [94] YANG, W. C.; KEAIRNS, D. L.; McLAIN, D. K. (1984) "Gas Mixing in a Jetting Fluidized Bed", *AIChE Symp. Ser.*, vol. 80, No.234, pp. 32-41.
- [95] ZIZANG YANG, JIANZHONG YAO, SHUJUAN LIU (1982) "Turbulence in Grid Zone of Fluidized Reactor" *Fluidization: Science and Technology*, Conference Papers, China-Japan.

- [96] ZHANG, W., TUNG, Y., JONHSSON, F. (1991) "Radial Voidage Profiles in Fast Fluidized Beds of Different Diameters", *Chemical Engineering Science*, volume 46, number 12, pages 3045 - 3052.

æ

ABSTRACT

The purpose of this work is develop deterministic models in order to simulate catalyst industrial regenerator. The regeneration system consist of a reactor of fluidized bed followed by one of the fast fluidization. For the first, both the two regions and grid models are developed. The jet region was described taking into account experimental observations related to dead zone between adjacent jets, jet expansion angle, gas and solids entrance effects and coalescence of neighboring jets. In the riser simulation it is used a PFR model, and latter on a core-annulus model is developed to take into account changes in the radial direction.

In order to take into account gradients of temperature between solid and gas, heterogeneous models are also developed. It is used a retracting core model, as well as it is proposed a model that assume size of particles constant.

It was assumed heterogeneous carbon, hydrogen, carbon monoxide combustion on the catalyst, as well as homogeneous carbon monoxide oxidation in gas phase. The model equations are solved numerically, so it is possible to assume changes in the physical properties with the bed height.