UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

CINÉTICA E FLUIDODINÂMICA DE UM REATOR PARA HIDROCONVERSÃO DE RESÍDUO DE PETRÓLEO EM UM SOFTWARE COMERCIAL

Autor: Tomas Shinobu Yamada

 $\langle \rangle$ S BOX O DOUN

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL SEÇÃO CIRCULANTE

Campinas – S P 2004

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

CINÉTICA E FLUIDODINÂMICA DE UM REATOR PARA HIDROCONVERSÃO DE RESÍDUO DE PETRÓLEO EM UM SOFTWARE COMERCIAL

Autor: Tomas Shinobu Yamada

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

DISSERTAÇÃO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DA UNICAMP COMO PARTE DOS REQUISITOS EXIGIDOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

> Campinas – S P 2004

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE, Nº CHAMADA TOMBO PROC C PRECO DATA Nº CPO

CMOO198303-0 Bibid:317477

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



Dissertação de Mestrado defendida por Tomas Shinobu Yamada e aprovada em 20 de fevereiro de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

dello-Prof. Dr. Reginaldo Guirardello - Orientador e for R-2 Prof. Dr. Milton Mori Dr. Waldir Pedro Martignoni

Esta versão corresponde à redação final da dissertação de mestrado defendida pelo Engenheiro Químico Tomas Shinobu Yamada e aprovada pela comissão julgadora em 20 de fevereiro de 2004.

Privandella

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello – Orientador

À minha

querida

família

AGRADECIMENTOS

A Deus pela força, proteção e presença marcante na minha vida, reservando conquistas e sucessos, trazendo paz e alegria, e neste momento transformando mais um sonho em realidade.

A Petrobras pelo suporte e oportunidade, e em especial ao Eng. Hélio Sakurai da Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto – São Mateus do Sul (PR), pelo apoio decisivo para a realização deste mestrado junto a FEQ Unicamp.

Aos familiares pelo incentivo e em especial a minha esposa Merlina e meu filho Vítor pela compreensão, solidariedade, e sem dúvida participação direta neste título.

Aos meus professores da FEQ Unicamp e em especial ao Prof. Dr. Reginaldo Guirardello, pela orientação, amizade, confiança, paciência, e acima de tudo, sua atenção durante esses "anos de mestrado".

Ao Mr. Kondo, engenheiro convidado da Petrobras pela larga experiência em hidrorrefino e hidrocraqueamento de óleos pesados, e suas preciosas informações no desenvolvimento da dissertação.

Aos profissionais da ESSS de Florianópolis (SC), Marcus Vinicius, Rodrigo Tasca, Daniel, Rodrigo Ferraz, e Emílio pela assistência, presteza e dedicação durante o aprendizado do software CFX 5.5.1.

Aos colegas de classe da FEQ/Unicamp pela união, amizade e convívio nas disciplinas que cursamos juntos.

vì

RESUMO

YAMADA, Tomas Shinobu. Cinética e Fluidodinâmica de um Reator para Hidroconversão de Resíduo de Petróleo em um Software Científico. Campinas, UNICAMP, 2004, p (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química).

Esta dissertação apresenta a fluidodinâmica e a cinética de Hidroconversão de Resíduo de Vácuo do Petróleo Marlin realizado no software científico CFX 5.5.1 (Fluidodinâmica Computacional) da AEA Technology plc.

O presente trabalho é uma simulação computacional, com geometria do reator Parr série 4581 de um sistema multifásico com dois fluidos (hidrocarboneto e hidrogênio) e domínios (tanque e agitador), e cinética de hidroconversão de resíduo referente aos experimentos laboratoriais realizados na Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto - Petrobras, localizado em São Mateus do Sul - Paraná.

A modelagem da fluidodinâmica está baseada nas equações fundamentais de balanço de massa e quantidade de movimento num sistema isotérmico. Os fenômenos de turbulência estão considerados através do modelo k-ε para o hidrocarboneto e "disperse phase zero equation" para o hidrogênio. As reações químicas são modeladas por meio de uma malha reacional baseada no conceito de pseudocomponentes, com suas cargas e produtos separados por cortes comerciais, ou seja, resíduo de vácuo, gasóleo, diesel, nafta + gás.

A cinética é um modelo esquematizado em seis reações paralelas, sendo três térmicas e três catalíticas, com os coeficientes das taxas de reação determinadas por busca direta nos ensaios de referência. Os domínios são compostos por hidrocarboneto como fluido geral (mistura pseudocomponentes + catalisador = "slurry phase") e o hidrogênio como gás ideal, não considerando as partículas de catalisador como fase sólida.

Palavras-chave: hidroconversão, hidrorrefino, hidrocraqueamento, cinética, resíduo de vácuo, modelagem, simulação e fluidodinâmica.

vii

ABSTRACT

YAMADA, Tomas Shinobu. Kinetics and Fluid Dynamics for Oil Residue Hydroconversion in a Scientific Software. Campinas, UNICAMP, 2004, p. (Chemical Engineering Masters Essay).

This essay presents the fluid dynamics and the kinetics of vacuum residue hydroconversion of the Marlin petroleum accomplished in the scientific software named as CFX 5.5.1 (Computational Fluid Dynamics) of AEA Technology plc.

The current work is a computational simulation, with the geometry of the reactor Parr series 4581 of a multiphase system with two fluids (hydrocarbon and hydrogen) and domains (tank and impeller), and the kinetics of residue catalytic hydrocracking, referred to on lab experiments performed in the Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto – Petrobras, located in São Mateus do Sul, Paraná.

The fluid dynamics modelling is based on the fundamental equations of mass balance and momentun quantity in an isothermal system. The turbulence phenomena are considered through the k- ϵ model for the hydrocarbon and disperse phase zero equation for the hydrogen. The chemical reactions are modelled by the means of a reactional net based on pseudo components concept, with their loads and products separated according to the commercial cuts, that is, vacuum residue, gasoil, diesel oil, naphta + gas.

The kinetics is a schematized model with six parallel reactions, three thermal and three catalytic, with the coeficients of the reaction rates determined by the lab reference data. The domains are composed of hydrocarbon as general fluid (a mixture of pseudo components + catalyst = slurry phase) and the hydrogen as an ideal gas, not considering the particles of the catalyst as a solid phase.

Key words: hydroconversion, hydrocracking, hydrorefine, kinetics, vacuum residue, modeling, simulation, fluid dynamics.

viü

SUMÁRIO

Lista de figuras	Xİİİ
Lista de tabelas	XV
Lista de siglas	xvii
Nomenclatura	xix
Letras gregas ,	ХХ
1 INTRODUÇÃO	
1.1 Cenário energético	1
1.2 Motivação do desenvolvimento de HCC	2
1.3 Proposta e objetivos	2
1.4 Apresentação da dissertação	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Aspectos do petróleo	6
2.2 Tecnologia de óleos pesados	6
2.3 Terminologia e hidrogenação do petróleo	8
2.3.1 Unidades de hidrotratamento	8
2.3.2 Unidades de hidroconversão	10
2.4 Mecanismo da reação de HCC	12
2.5 Abordagem conceitual	14
2.6 Tecnologia SPH	14
2.7 Vantagens do processo SPH	15
2.8 Reatores de HCC	16
2.8.1 Reatores de leito fixo	16
2.8.2 Reatores de leito expandido	18

2.8.3 Reatores "slurry phase"	*****	9
2.9 Estágio de desenvolvimento tecnológico	2	1
2.10 "Scale-up" de reator SPH		23
3 PARTE EXPERIMENTAL	2	25
3.1 Reator Part série 4581		25
3.2 Objetivos dos ensaios	2	27
3.3 Esquema experimental	2	29
3.4 Procedimento operacional		29
3.5 Análise dos resultados		31
3.6 Contexto do projeto		32
3.7 Condições de referência		33
4 MODELAGEM E SIMULAÇÃO		35
4.1 Análise de escoamentos	***************************************	35
4.2 Propriedades físico-químicas	***************************************	36
4.2.1 Densidade		36
4.2.2 Viscosidade dinâmica		37
4.2.3 Tensão superficial		40
4.3 Aspectos de HCC		12
4.3.1 Grupos de pseudocomponentes	**************************************	42
4.3.2 Fluidos e componentes	BB668838662348888623235 4	12
4.3.3 Catalisador	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	13
4.3.4 Cinética química de HCC		14
4.4 Aspectos do CFX	4	16
4.4.1 Geometria		16
4.4.2 Multicomponente		46

	4.4.3 Multifásico	47
	4.4.4 "Sources"	48
4.5	Nodelos matemáticos	49
	4.5.1 Modelo de turbulência	49
	4.5.1.1 Modelo k- 8	50
	4.5.1.2 Modelo "k- c zero equation"	52
	4.5.1.3 Modelo de Lopes Bertodano	53
	4.5.1.4 Modelo de Sato	54
	4.5.2 Força de arraste entre fases	54
	4.5.1.1 Modelo de Grace	55
4.6	Modelagem da fluidodinâmica de HCC	57
4.7	Outras hipóteses	58
4.8	Modelagem da cinética química de HCC	59
4.9	Transiente com análise de sensitividade paramétrica	62
	*	
5 R	ESULTADOS	67
5 R	ESULTADOS	67
5 R 5.1	ESULTADOS	67 67
5 R 5.1 5.2	ESULTADOS Desenvolvimento Especificação do computador	67 67 68
5 R 5.1 5.2	ESULTADOS Desenvolvimento Especificação do computador 6.2.1 Sistema	67 67 68 69
5 R 5.1 5.2	ESULTADOS	67 67 68 69 69
5 R 5.1 5.2 5.3	ESULTADOS	67 67 68 69 69
5 R 5.1 5.2 5.3 5.4	ESULTADOS Desenvolvimento Especificação do computador 6.2.1 Sistema 6.2.2 Computador Estatística das malhas Simulação da fluidodinâmica de HCC	67 68 69 69 70
5 R 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5	ESULTADOS Desenvolvimento Especificação do computador 6.2.1 Sistema 6.2.2 Computador 5.2 Computador Estatística das malhas Simulação da fluidodinâmica de HCC Simulação da cinética química de HCC	67 68 69 69 69 70 79
5 R 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5	ESULTADOS Desenvolvimento Especificação do computador 6.2.1 Sistema 6.2.2 Computador Estatística das malhas Simulação da fluidodinâmica de HCC Simulação da cinética química de HCC 5.5.1 Transiente convencional	67 68 69 69 69 70 79
5 R 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5	ESULTADOS Desenvolvimento Especificação do computador 6.2.1 Sistema 6.2.2 Computador Estatística das malhas Simulação da fluidodinâmica de HCC Simulação da cinética química de HCC 5.5.1 Transiente convencional 5.5.2 Sem as equações de Navier Stokes e turbulência	67 68 69 69 70 79 79
5 R 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5	ESULTADOS Desenvolvimento Especificação do computador 6.2.1 Sistema 6.2.2 Computador Estatística das malhas Simulação da fluidodinâmica de HCC Simulação da cinética química de HCC 5.5.1 Transiente convencional 5.5.2 Sem as equações de Navier Stokes e turbulência 5.5.3 Transiente com análise de sensitividade paramétrica	67 68 69 69 70 79 79 80

6 DISCUSSÃO	93
6.1 Geral	93
6.2 Aspectos do regime estacionário	94
6.2.1 Sólido "B-rep"	94
6.2.2 Malha e dominio	96
6.2.3 Biblioteca de propriedades	97
6.2.4 Modelo multifásico	97
6.3 Aspectos do regime transiente	98
6.3.1 Termo "source"	99
6.3.2 Tempo de CPU	99
6.3.3 Equações de Navier Stokes e de turbulência	100
6.3.4 Transiente com análise de sensitividade paramétrica	101
6.4 "Constraint equation"	101
6.5 Resultados de frações mássicas	102
6.6 Análise de softwares	104
7 CONCLUSÃO	107
8 SUGESTÃO PARA FUTUROS TRABALHOS	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112
ANEXOS	117
ANEXO I - Software CFX	118
ANEXO II - Método dos Volumes Finitos	127
ANEXO III - Malhas Estruturadas e Não Estruturadas	132
APÊNDICE - Gráficos de Convergência RMS	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Mecanismo de reação de HCC proposto por F. M. Dautzenberg and J. C. Deken, Catal. Ver. Sci. Eng. (1984)	13
Figura 2.2 - Diagrama esquemático de um reator de leito fixo. (A) reator de leito fixo típico e (B) re- ator Bunker. Fonte: J. G. Speight, The Desulfurization of Heavy Oils and Resídua	17
Figura 2.3 - Diagrama esquemático de um reator de leito expandido. (A) reator H-Oil, (B) reator H- Oil com dois estágios e (C) configuração do sistema de desmetalização. Fonte: M. C. Cherve- nak et. al., Petroleum Refiner	18
Figura 3.1 - U-104 instalada na Petrobras Six em São Mateus do Sul - PR., unidade em escala pilo- to destinada para os ensaios de HCC	25
Figura 3.2 - Fluxograma do reator experimental Parr Série 4581 para os ensaios de HCC	29
Figura 4.1 - Amostras de frações de hidrocarbonetos separadas em cortes comerciais na indústria de refino	45
Figura 4.2 - Geometria do reator Parr série 4581 no CFX 5.5.1 ilustrando o domínio agitador e tan- que bem como as singularidades e os detalhes internos do equipamento	47
Figura 5.1 - Perfil de pressão em Pa da fluidodinâmica de HCC realizada no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581 (descontada a pressão de referência)	67
Figura 5.2 - Perfil de velocidades do hidrocarboneto em m/s da fluidodinâmica de HCC realizada no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581) 77
Figura 5.3 - Perfil de velocidades do hidrogênio em m/s da fluidodinâmica de HCC realizada no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581	(78
Figura 5.4 - Distribuição das frações mássicas dos pseudocomponentes nafta e diesel, a partir da cinética de HCC realizada no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581	88
Figura 5.5 - Distribuição das frações mássicas dos pseudocomponentes gasóleo e resíduo de vá- cuo a partir da cinética de HCC realizada no CFX do reator Parr série 4581	89
Figura 5.6 - Isovolume da fração volumétrica do hidrogênio, ilustrando o alto "hold up" existente na região do agitador (domínio móvel)	90

Figura 6.1 - Detalhe do agitador com o perfil de pressão em Pa da fluidodinâmica de HCC no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581 (descontada a pressão de referência)	95
Figura 6.2 - Configuração da malha com geometria tetraédrica do reator Parr série 4581 com 559.561 elementos no domínio agitador e 427.130 elementos no domínio tanque, totalizando 986.691 elementos no conjunto	96
Figura 6.3 - Vista tridimensional da velocidade do hidrocarboneto em m/s da fluidodinâmica no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581	98
Figura 6.4 - Vista tridimensional da velocidade do hidrogênio em m/s da fludodinâmica no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581	102
Figura AP.1 - Curva RMS das equações de balanço de massa e momento do regime estacionário com 800 iterações	135
Figura AP.2 - Curva RMS das equações de turbulência do regime estacionário com 800 itera- ções	136
Figura AP.3 - Curva RMS das equações de balanço de massa e momento do regime transiente com 150 iterações	137
Figura AP.4 - Curva RMS das equações de turbulência do regime transiente com 300 iterações	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Condições operacionais típicas de unidades de hidrotratamento na indústria do pe- tróleo	9
Tabela 2.2 - Parâmetros típicos de unidades de MHC e HCC	alana Alana
Tabela 3.1 - Especificação do reator Parr série 4581 para operação com alta pressão e tempera- tura	26
Tabela 3.2 - Propriedades do Resíduo de Vácuo do Petróleo Marlin utilizados nos ensaios realiza- dos na Six em 2002	28
Tabela 3.3 - Propriedades físico-químicas dos pseudocomponentes do hidrocarboneto de HCC para construção da biblioteca de materiais no CFX 5.5.1	33
Tabela 3.4 - Condições de referência da cinética de HCC utilizados na modelagem e simulação no CFX 5.5.1	34
Tabela 4.1 - Classificação dos fluidos e cortes do hidrocarboneto de HCC para modelagem no CFX5.5.1 em relação aos componentes e opção	43
Tabela 4.2 - Índice dos pseudocomponentes de HCC e seus respectivos cortes aplicados no CFX 5.5.1	45
Tabela 5.1 - Dados estatísticos do reator calculados nos domínios do tanque e agitador	70
Tabela 5.2 - Resultados da fluidodinâmica de HCC com 200 iterações no CFX 5.5.1 do hidrocarbo- neto e hidrogênio calculados nos domínios do tanque e agitador com os respectivos desvios em re- lação à fluidodinâmica de 800 iterações	73
Tabela 5.3 - Resultados da fluidodinâmica de HCC com 400 iterações no CFX 5.5.1 do hidrocarbo- neto e hidrogênio calculados nos domínios do tanque e agitador com os respectivos desvios em re- lação à fluidodinâmica de 800 iterações	74
Tabela 5.4 - Resultados da fluidodinâmica de HCC com 600 iterações no CFX 5.5.1 do hidrocarbo- neto e hidrogênio calculados nos domínios do tanque e agitador com os respectivos desvios em re- lação à fluidodinâmica de 800 iterações	75
Tabela 5.5 - Resultados da fluidodinâmica de HCC com 800 iterações no CFX 5.5.1 do hidrocarbo- neto e hidrogênio calculados nos domínios do tanque e agitador	76

Tabela 5.6 - Resultados da cinética de HCC no CFX 5.5.1 dos casos 01 A/B contendo as frações mássicas e conversão do hidrocarboneto com os valores experimentais	84
Tabela 5.7 - Resultados da cinética de HCC no CFX 5.5.1 dos casos 02 A/B contendo as frações mássicas e conversão do hidrocarboneto com os valores experimentais	85
Tabela 5.8 - Resultados da cinética de HCC no CFX 5.5.1 dos casos 03 A/B contendo as frações mássicas e conversão do hidrocarboneto com os valores experimentais	86
Tabela 5.9 - Resultados da cinética de HCC no CFX 5.5.1 dos casos 04 A/B contendo as frações mássicas e conversão do hidrocarboneto com os valores experimentais	87
Tabela 5.10 - Distribuição percentual da fração volumétrica do caso 03 B do fluido hidrogênio e hi- drocarboneto nos domínios agitador e tanque	91
Tabela 5.11 - Distribuição percentual da fração volumétrica do caso 03 B dos pseudocomponentes do hidrocarboneto nos domínios agitador e tanque	92
Tabela 6.1 - Alguns parâmetros para analogia do software científico CFX 5.5.1 e rotina de configura ção própria, com as respectivas diferenças de recursos e desempenho num problema de engenha ria	- - 105

LISTA DE SIGLAS

AEA	Technology Engineering Software Ltd.
API	American Petroleum Industry
ASTM	American Society for Testing and Material
ABC	Processo HDT de leito fixo da Chiyoda Corp.
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BSU	Bench Scale Unit
CANMET	Canada Centre for Mineral and Energy Techonology
CFX	Computational Fluid Dynamics Software and Services
CPU	Unidade Central de Processamento
DD	Destilação Direta
DO	Óleo Decantado
DOE	Department of Energy's
EBR	Ebullating Bed Reactor
EDO	Equação Diferencial Ordinária
ESSS	Engineering Simulation and Scientific Software
FBR	Fixed Bed Trickle Reactors
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
Gb	Giga bytes
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GOP	Gasóleo Pesado
HCC	Hidroconversão (Resíduo de Vácuo)
HDC	Hidrocraqueamento
HDH	Processo com óleo bruto da PDVSA Intevep
HDT	Hidrotratamento
HFC	Hydrocracking with Fine Catalyst
HRI	Hydrocarbon Research Inc.
IFP	Institut Français du Pétrole

INTEVEP	Technical Support Center of Petróleos de Venezuela
rco	Light Cicle Oil
MDF	Método das Diferenças Finitas
MHC	Mild Hidro Cracking
MVF	Método dos Volumes Finitos
PDVSA	Petróleos de Venezuela S.A.
PIB	Produto Interno Bruto
PIC	Pressure Indicator and Control
PTFE	Politetrafluotileno (Tefron)
RAM	Random Access Memories
RCD	Processo de HDT da BOAC-UOP
RHC	Processo de HDT da Cosmo Oil Co.
RMS	Residual Minimum Square
RNG	Renormalization Group analysis of the Navier Stokes equations
SDCD	Sistema Digital de Controle Distribuído
SIX	Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto
SPH	Slurry Phase Hidrocracking
STR	Stirred Tank Reactor
TIC	Temperature Indicator and Control
UOP	Desenvolve e comercializa licenças de processos industriais.
VCC	Veba Combi Cracking
VRDS	Vacuum Residue Dessulfurization - Chevron Technologies

NOMENCLATURA

A	Área entre dois planos paralelos - (m ²)
CD	Coeficiente de arraste na forma adimensional
CDoo	Coeficiente de arraste para uma bolha de Grace - adimensional
d	Distância ou comprimento - (m)
dp	Diâmetro da partícula - (mm)
D	Magnitude da força de arraste - (Kg m s ⁻²)
D _A	Difusividade cinemática - (Kg m ² s ⁻¹)
	Energia de ativação - (cal)
F	Força tangente – (N)
9	Aceleração da gravidade - (m s ⁻²)
k	Energia cinética turbulenta por unidade de massa - (m ² s ⁻²)
k _o	Fator de freqüência de Ahrrenius
k i	Constante da taxa de reação do pseudocomponente i
M	Número de Mach local - adimensional
m	Viscosidade de mistura na equação ASTM - (cp)
mf _i	Fração mássica do pseudocomponente i - adimensional
p	Pressão estática (termodinâmica) - (Pa)
p'	Pressão modificada - (Pa)
R	Lei da constante ideal de um gás - (cal g-mol ⁻¹ K ⁻¹)
Re	Número de Reynolds - adimensional
fc	Fração volumétrica das bolhas ou partículas da fase contínua
t	Tempo - (s)
	Temperatura estática, K (termodinâmica) - (K)
	Velocidade na direção x - (m s ⁻¹)
V	Velocidade na direção y - (m s ⁻¹)
W	Velocidade na direção z - (m s ⁻¹)
VD	Volume do domínio do fluido - (I ou m ³)
Х	Posição na coordenada x - (m)
У	Posição na coordenada y - (m)

- z Posição na coordenada z (m)
- Z Viscosidade na equação ASTM (cp)

LETRAS GREGAS

α	Subscrito para indicar fase α
β	Subscrito para indicar fase β
£	Taxa de dissipação turbulenta - (m ² s ⁻³)
Ķ	Fator para queda de atividade do catalisador pelo desgaste
φ	Fator para queda de atividade do catalisador pelo consumo
¢	Variável escalar genérica
ĻĹ	Viscosidade dinâmica (molecular) ou absoluta - (Kg m ⁻¹ s ⁻¹)
μ	Viscosidade turbulenta - (Kg m ⁻¹ s ⁻¹)
Heff	Viscosidade efetiva - (Kg m ⁻¹ s ⁻¹)
μ _{tc}	Viscosidade induzida (Modelo de Sato) - (Kg m ⁻¹ s ⁻¹)
ρ	Densidade (massa específica) - (Kg m ⁻³)
σ	Tensão superficial - (N m ⁻¹)
θ	Tempo aparente - (s)
V	Viscosidade cinemática - (m ² s ⁻¹)

1 INTRODUÇÃO

1.1 Cenário energético

Uma das preocupações do mundo atual é com o suprimento de energia nas próximas décadas, uma vez que a principal fonte utilizada hoje é o petróleo, e por se tratar de combustível fóssil não é renovável, e ainda, não há nenhuma alternativa viável capaz de substituir esta fonte antes do seu fim.

A humanidade vai consumir todo o petróleo que a natureza levou milhões de anos para gerar, em menos de dois séculos. Para ser mais preciso, mais da metade do petróleo foi consumido por apenas uma dúzia de países cuja população é inferior a dez por cento da mundial.

O petróleo ainda representa 40 % da energia utilizada no mundo, e até 2020 o consumo saltará dos atuais 85 milhões de barris/dia para 110 milhões de barris/dia, ou seja, 31 bilhões de barris/ano para 40 bilhões de barris/ano, e com isso, as reservas mundiais serão menores que 800 bilhões de barris.

Esse cálculo se baseia em um crescimento da ordem de 2% ao ano de PIB mundial, mas se for de 3%, o que é desejável para reduzir o desemprego, as reservas de petróleo se esgotarão até 2030.

Segundo Martin Hoffert e Caldeira da Universidade de Nova York, que analisaram diversas estratégias atualmente apontadas como formas de produção de energia limpa, publicada na Science Magazine-USA, chegou-se a conclusão de que nenhuma delas, biomassa, fissão nuclear, eólica ou fotovoltaica terrestre, mesmo em esforços combinados, vai substituir a contento os 12 tera watts anuais consumidos hoje pela humanidade, muito menos os 30 tera watts estimados para dagui a 50 anos.

1.2 Motivação do desenvolvimento de HCC

Diante deste quadro sombrio e ciente de que o acesso à energia representa qualidade de vida é imperativo preservar o petróleo para uso racional e por mais tempo; neste aspecto, a hidroconversão de resíduo é um exemplo de tecnologia, pois o "resíduo" é transformado pela hidrogenação em "petróleos" que permitem maior rendimento de produtos nobres, possibilitando estender a extração das reservas convencionais.

No Brasil vivemos o mesmo drama mundial e com um agravante, o petróleo nacional é caracterizado como óleo pesado, devido o seu grau API e viscosidade decorrente de componentes como, aromáticos, acidez naftênica, metais pesados, e ainda o nosso perfil de consumo requer a maximização do diesel.

Porém, este cenário poderá ser revertido com o desenvolvimento e a homologação da tecnologia de "HCC - hidroconversão de resíduo" que permite rendimento de até 40% em diesel.

O volume de resíduo de vácuo hoje no Brasil está por volta de 500 mil barris/dia nas unidades de refino, por isso, é enorme o potencial da tecnologia de HCC que tem condições de gerar até 400 mil barris/dia de produtos com maior valor agregado, o que economicamente representa um ganho de 1 bilhão de dólares/ano.

1.3 Proposta e objetivos

Os mecanismos de reação de HCC são conhecidos apenas na forma empírica e as propriedades físico-químicas, cinética dos componentes, comportamento das fases além de catalisador, necessitam ainda de mais pesquisas para atingir o domínio desejado da tecnologia.

Diante desta situação, acreditamos que o nosso programa de fluidodinâmica computacional poderá contribuir para o projeto industrial de "Hidroconversão de Resíduo" em andamento, com respostas relevantes à cinética, escoamento dos fluidos e propriedades físico-químicas do processo, através dos ensaios laboratoriais e uso do software científico CFX com modelos matemáticos construídos a partir das equações de continuidade, dos balanços de forças e fenômenos de turbulência k-ɛ baseadas nas equações de Navier Stokes.

E esse escopo pode ser desenvolvido com o seguinte plano:

- Através dos conhecimentos e habilidades adquiridos com o software CFX obter capacitação para processos de fluidodinâmica computacional relacionados com a indústria de petróleo.
- Desenvolver metodologias específicas com modelos matemáticos aplicados a multicomponentes, multifásicos, cinéticas e propriedades envolvendo simulação e otimização de hidrocarbonetos da Petrobras, em especial com o resíduo de vácuo do petróleo Marlin.
- Concretizar um modelo robusto que represente a cinética e a fluidodinâmica de hidroconversão de resíduo, cujos resultados de simulação atendam os padrões industriais.

Na PETROBRAS este projeto está em andamento com ensaios no protótipo U – 104 da Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto, situada em São Mateus do Sul – (PR), e no Centro de Pesquisa Cenpes no Rio de Janeiro – (RJ), juntamente com a participação da Kobe Steel (Japão) para consolidação da tecnologia.

1.4 Apresentação da dissertação

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica, abordando os aspectos do petróleo, processos de craqueamento de óleos pesados com ênfase na hidroconversão de resíduo, vantagens do processo SPH "slurry phase hidrocracking" e citações de outras tecnologias em desenvolvimento com descrição dos reatores e suas tendências.

No capítulo 3 apresentamos o reator Parr série 4581 como instrumento de escala piloto utilizado na fase experimental e sua modelagem computacional baseada nas dimensões especificadas em catálogo, além dos ensaios experimentais com resíduo de vácuo do petróleo Marlin realizados na Unidade 104 no ano de 2002, cujos registros serviram de base para formatar as condições de referência nas nossas simulações.

No capítulo 4 apresentamos os conceitos aplicados e os aspectos das propriedades físico-químicas da biblioteca do CFX, construção da geometria e a estrutura da malha na modelagem computacional. Apresentamos também os principais modelos matemáticos utilizados no reator de hidroconversão de resíduo, incluindo sistemas multifásicos, fluidos multicomponentes e fenômenos turbulentos, além da cinética de reações para simulação no CFX 5.5.1. Neste capítulo temos a modelagem separada em dois blocos, estacionário e transiente, tratando a fluidodinâmica e a cinética. Devido às dificuldades encontradas na simulação transiente, adicionamos um estudo de sensitividade paramétrica para resolver cinéticas que na sua forma original extrapolam a capacidade das atuais CPU's.

No capítulo 5 e 6 são apresentados os resultados e a discussão das simulações realizadas (estacionária e transiente), fazendo análises e comentários envolvendo capacidade de memória e processamento, "time step" e convergência, residual RMS e precisão, e outros aspectos relevantes da modelagem e simulação.

No final, capítulo 7 e 8, apresentamos a conclusão e sugestões para futuros pesquisadores sobre o tema baseado no desenvolvimento realizado neste trabalho, e na seqüência a complementação com as referências bibliográficas, os anexos e apêndices.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesse capítulo de revisão bibliográfica descrevemos as principais informações acerca do nosso tema de HCC para a modelagem e simulação no CFX 5.5.1, abordando os aspectos do petróleo na atual conjuntura, as pesquisas de destaque e os processos de craqueamento, as principais tendências de desenvolvimento do HCC, reatores em estudos e o estágio de desenvolvimento da tecnologia SPH.

2.1 Aspectos do petróleo

O perfil de consumo do petróleo nos últimos anos tem revelado uma demanda crescente de produtos intermediários, isto é, gasolina, querosene e diesel, e decrescente de combustíveis pesados. Por outro lado, as reservas mundiais estão se tornando cada vez mais de óleos pesados, em virtude das fontes em exploração e políticas adotadas pelos produtores, gerando um cenário de desconformidade entre o potencial de demanda e a estrutura produtiva.

Temos visto também, a necessidade de especificar os combustíveis seguindo legislações cada vez mais rigorosas, por outro lado, uma redução do preço de hidrogênio, avanço da tecnologia de catalisadores e desenvolvimento de equipamentos industriais. Esta tendência iniciou na década de 70, mas intensificou nesses últimos anos, vislumbrando um cenário favorável para viabilizar a tecnologia de HCC.

2.2 Tecnologia de óleos pesados

A tecnologia em evidencia da qual se obtém a nafta, querosene e óleos leves por meio de craqueamento de óleos pesados pode ser classificada em:

- craqueamento térmico
- craqueamento catalítico (FCC e RFCC)
- hidrocraqueamento

O processo de craqueamento térmico é realizado apenas pelo calor. Apesar de ter baixo custo, o rendimento de óleos leves é baixo em virtude da produção de grandes quantidades de coque e asfalto; o seu uso isolado é praticamente inviável.

O processo de craqueamento catalítico foi desenvolvido para obter frações acima de querosene, principalmente, a gasolina com elevado índice de octanos através do craqueamento de óleos leves da torre de vácuo e catalisador sólido.

Recentemente, vem sendo tratado óleo pesado composto pela mistura de resíduos de óleos leves da torre atmosférica e de vácuo. Entretanto, no caso de óleos residuais é crítico o envenenamento de catalisadores, devido os altos teores de níquel e vanádio existentes no petróleo nacional.

O hidrocraqueamento é um processo no qual se efetua o craqueamento com altas pressões de hidrogênio e uso de um catalisador. Em comparação com os processos de craqueamento térmico e catalítico, a diferença no custo está no consumo do hidrogênio, porém, é baixa a formação de produtos secundários como o coque e gás permitindo altos rendimentos de destilados, além das vantagens de reduzir certos contaminantes pelas reações de hidrodessulfuração, hidrodesnitrogenação e hidrodesmetalização.

2.3 Terminologia e hidrogenação do petróleo

As reações entre o hidrogênio e o petróleo estão separadas por inúmeras categorias em termos de classificação, sendo as mais conhecidas. hidrocraqueamento, hidroprocessamento e hidrotratamento, e ainda mais hidrodessulfurização, especificamente. hidrodesnitrogenação e hidrodesmetalização. As indústrias de petróleo têm usado esses processos de uma maneira genérica denominando de hidrorrefino ou hidroprocessamento, causando certa confusão. Na literatura essas tecnologias são separadas em hidrocraqueamento como um processo onde 50% ou mais da carga é convertida a compostos mais leves, hidroprocessamento como um processo onde uma pequena quantidade (até 10%) da carga é convertida a compostos mais leves e hidrotratamento como um processo onde praticamente não ocorre formação de compostos mais leves.

No presente escopo vamos adotar a hidrogenação baseada na seguinte classificação:

- unidades de hidrotratamento
- unidades de hidroconversão

2.3.1 Unidades de hidrotratamento

As unidades de hidrotratamento têm como finalidade principal a melhoria das propriedades da carga a ser hidrogenada, como redução do teor de enxofre, nitrogênio, metais e saturação catalítica de olefinas e aromáticos. O produto da

unidade tem praticamente a mesma faixa de destilação da carga, embora possa existir a produção marginal de produtos mais leves, como gás e nafta, por reações de hidrocraqueamento.

As cargas típicas deste tipo de unidade variam de hexano a gasóleo pesado de vácuo, provenientes de unidades de destilação, FCC, coqueamento, visco-redução, etc.

As condições operacionais das unidades de hidrotratamento variam dentro de faixas bem amplas, conforme apresentamos na Tabela 2.1. As temperaturas de operação dos reatores podem variar de 250 °C (nafta, início de campanha) a 400 °C (gasóleo pesado de vácuo, final de campanha), geralmente utilizando catalisadores de sulfetos metálicos suportados e conduzidos em condições onde o craqueamento térmico é mínimo.

Corte	Pressão	Velocidade Espacial	Razão H₂/Óleo
	(Bar)	(m³/h/ m³)	(Nm²/ton)
NAFTA DD	14 - 32	3 - 11	45 - 400
Nafta DD + Nafta Craq	19 - 50	2-6,5	100 — 700
Diesel DD	30 - 70	3 - 7	85-250
LCO	40 - 70	2,5 - 6	100 – 270
Gasóleo Craq Térm	45 - 75	1-4	150 - 300
GOP	40 - 90	0,2 - 2,0	

Tabela 2.1 – Condições operacionais típicas de unidades de hidrotratamento na indústria do petróleo.

Fonte: Shell - Guia de catalisadores para processo de refino - 1ª Edição (Ago/85).

As finalidades mais freqüentes das unidades de hidrotratamento são:

- especificação de produtos
- proteção de catalisadores
- poluição ambiental

2.3.2 Unidades de hidroconversão

As unidades de hidroconversão, escopo do presente trabalho, objetivam a produção de derivados mais leves do que a carga, por reações de hidrocraqueamento, embora possa existir também a finalidade de melhoria da parte não convertida da carga, como, por exemplo, carga de FCC. A corrente típica das unidades de hidroconversão é o resíduo de vácuo com °API menor que 9,0. As primeiras unidades de hidroconversão construídas foram as de hidrocraqueamento (HDC), de alta severidade. Posteriormente, surgiram as chamadas unidades de hidrocraqueamento brando ("Mild hidrocracking" ou MHC), um pouco menos severas e com menor conversão da carga a produtos mais leves.

A severidade da unidade é função de três parâmetros operacionais do(s) reator(es):

- temperatura média de operação
- pressão parcial do hidrogênio
- velocidade espacial

Quanto maior a temperatura e a pressão parcial de hidrogênio e menor a velocidade espacial no reator, maior será a severidade da operação.

As unidades de hidroconversão são, em geral, mais severas do que as de hidrotratamento. As reações de hidrocraqueamento, secundárias nas unidades de HDT, têm papel importante nas unidades de hidroconversão.

Nos últimos anos vêm sendo desenvolvidos novos catalisadores amorfos, com suporte mais ácido, para uso em unidades de MHC, que se adicionaram aos catalisadores típicos de hidroconversão, zeolíticos, mais antigos, mais usados em unidades de HCC.

As finalidades mais freqüentes das unidades de hidroconversão são:

- produção de derivados mais leves do que a carga
- produção de carga de FCC com melhores características
- produção de carga para uma unidade de pirólise

Não existe uma separação rígida entre unidades de MHC e HCC, mas valores típicos de pressão de operação, conversão e catalisador são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2	-	Parâmetros	típicos	de	unidades	de	MHC	0	HCC.	
------------	---	------------	---------	----	----------	----	-----	---	------	--

Parâmetros	МНС	НСС
Pressão (kgf/cm2)	Menor que 100	Maior que 100
Conversão (%)	20 - 40	Maior que 50
Catalisador	Amorfo	Amorfo + Zeolítico

O efluente da reação da unidade de hidroconversão se assemelha ao produto do conversor de FCC, produzindo um resíduo sintético.

O processo de hidroconversão pode ser classificado de acordo com o modelo do reator em leito fixo, leito expandido e "slurry phase". Entretanto, no caso em que se tem óleo de resíduo de vácuo contendo grande quantidade de metais e asfaltenos, ocorre rapidamente a deterioração da atividade e vida útil do catalisador pelo acúmulo de metais e coque, principalmente no leito fixo. Os problemas operacionais no equipamento são freqüentes em decorrência da grande perda de pressão do reator, que por fim acarreta a obstrução, havendo ainda muitos outros problemas. Por essas razões, faz-se necessários tomar medidas como selecionar o resíduo ou combiná-lo com as etapas de pré-tratamento como as de desmetalização e de remoção de asfalteno.

2.4 Mecanismo da reação de HCC

São reações irreversíveis, e fortemente influenciados pela temperatura. O equilíbrio entre as reações de hidrogenação de aromáticos e hidrocraqueamento pode ser ajustado pela variação da temperatura, pressão de operação e acidez do catalisador.

Altas pressões e temperaturas relativamente baixas favorecem a hidrogenação dos anéis aromáticos, enquanto temperaturas altas tendem a favorecer o hidrocraqueamento.

Nos processos de HCC, a pressão é um parâmetro importante na proteção do catalisador. Trabalhando-se com pressões parciais de H₂ baixas a desativação do catalisador é muito acelerada favorecendo termodinamicamente a formação de coque, pois não se mantém uma suficiente concentração de H₂ dissolvido sobre os

sítios do catalisador. As velocidades espaciais também têm forte influência nas reações de HCC. O esquema do mecanismo de reação de HCC, proposto por F. M. Dautzenberg e J. C. Deken (1984) é sintetizado na Figura 2.1.



Figura 2.1 – Mecanismo de reação de HCC proposto por F. M. Dautzenberg and J. C. Deken, Catal. Rev. Sci. Eng. (1984).

2.5 Abordagem conceitual

Ao contrario do tratamento convencional de craqueamento, em que quantidades de catalisador são usadas para atacar diretamente moléculas de hidrocarbonetos envolvidos, o mecanismo de hidroconversão primeiramente concebe a reação de hidrocraqueamento por indução térmica formando os radicais livres das moléculas pesadas de asfaltenos e resinas, com subseqüente hidrogenação dos radicais instáveis para óleo na presença de hidrogênio e catalisador.

É fundamental nesta concepção que o catalisador esteja altamente disperso no óleo reagente e em condições de ocupar o radical livre intermediário tão rápido quanto possível, e assim, se prevenir das degradações por reação de polimerização e condensação. A mesma importância tem a atividade reativa do catalisador para obter altas conversões e óleos mais leves.

Sempre que possível, é importante pré-hidrogenar as cargas de frações pesadas, para depois serem craqueadas nas condições de "slurry phase".

2.6 Tecnologia SPH

A tecnologia "slurry-phase hydrocracking", também chamada de tecnologia de fase líquida, ou líquido fluidizado, consiste de um sistema gás-líquido-sólido em que o catalisador é fluidizado pelo movimento combinado entre gás e líquido. Esta tecnologia "slurry phase" pode ser tratada como uma evolução da tecnologia do leito expandido. O tamanho do catalisador em média é menor, resultando num aumento considerável da área específica superficial, mesmo para baixo volume específico de catalisador (1% para SPH versus 40% para leito expandido). O resultado final é a densidade de partículas bem maior em média no líquido (2×10^9

para SPH versus 250 partículas/cm³ para leito expandido), conseqüentemente com drástica redução da distância entre partículas.

Estas características comprovam as vantagens cinéticas tornando as reações mais homogêneas.

2.7 Vantagens do processo SPH

Entre os aspectos mais atrativos do processo "slurry phase hidrocracking" estão as pequenas quantidades de catalisador requeridas para atingir a conversão desejada, a simplicidade, alta eficiência, e facilidade de controlar a temperatura do reator.

Somente algumas centenas de ppm de partículas de catalisador ativo são suficientes para atingir a conversão desejada, desde que seja de tamanho pequeno, com muita área específica externa e de baixa resistência interna a difusão. A reposição de catalisador é simples, e uma regeneração contínua é possível. Comparado à tecnologia de leito expandido, não há mecanismo prejudicial que possa existir com o atrito de catalisador.

O tamanho ideal do catalisador é matéria de pesquisa, entretanto, à medida que reduzimos o seu tamanho, maior a dificuldade de separação do hidrocarboneto líquido. Tal como a tecnologia de leito expandido, o processo de "slurry phase" não possui o problema de obstrução existente no reator de leito fixo. Recuperação de calor através da troca externa é simples, e provavelmente mais fácil de ser alcançado que os reatores de leito expandido, que usa reciclo interno.

Todas essas vantagens resultam numa alta flexibilidade e reduz consideravelmente o custo operacional e conseqüentemente o investimento. Mas, a desvantagem talvez seja a separação do sólido do líquido e os critérios de "scale-up".
2.8 Reatores de HCC

Três tecnologias de reatores catalíticos estão em desenvolvimento no mundo para converter resíduos em produtos de maior valor agregado.

- Reatores de leito fixo
- Reatores de leito expandido
- Reatores "slurry phase"

A Intevep já contribuiu com importantes resultados no desenvolvimento da tecnologia de hidroconversão pesquisando as características dos três reatores citados, conduzindo inúmeros estudos com testes em um só reator ou com combinação de reatores para entender o comportamento dos resíduos pesados em diferentes níveis de conversão, e ainda realizando pesquisas de performance de catalisadores.

2.8.1 Reatores de leito fixo

A aplicação deste reator é largamente conhecida na área de hidrodessulfuração e hidrodesmetalização. Por exemplo, Unocal é detentora da licença do processo chamado "Unicracking/HDS" para hidrotratamento de óleos residuais. Outras companhias têm processos como RHC (Cosmo Oil Co), RCD Unibon (BOAC – UOP), Hyvall F (IFP), ABC Process (Chiyoda), VRDS (Chevron). Todas as tecnologias usam um ou mais reatores nos seus fluxogramas, carregados com pelo menos dois tipos de catalisadores diferentes. O primeiro para promover a desmetalização e os outros para o hidrotramento ou hidrocraqueamento. É muito comum a desativação precoce de catalisadores nesses reatores, principalmente quando operados com óleos pesados.

O projeto de catalisador é crítico em se tratando de propriedades metálicas. Intevep desenvolveu o catalisador NiMo/Al₂O₃ (INTR-1), que hoje é usado nas operações comerciais. Medidas de acompanhamento ao longo do uso revela uma desativação em diferentes tempos e alterações nas propriedades físico-químicas analisadas.

O mecanismo dessa desativação foi proposto por [Tamm et al., 1981 e Galiasso et al., 1981] e outros. Basicamente, composto de três fases, o primeiro de curto tempo e com comportamento exponencial devido à deposição de coque, o segundo mais longo com comportamento linear devido à penetração de metais nos poros e deposição nos sítios ativos, e a última também curta e de comportamento exponencial devido à obstrução dos poros pelo coque.

Foi observado que conversões de 60% em destilados tem a desativação do catalisador em menos de uma semana.





A solução do problema de desativação precoce está na substituição do catalisador em operação, vide Figura 2.2 (B). Muitas companhias têm desenvolvido esta tecnologia, por exemplo, a Shell tem um sistema de retirada de catalisador desativado pelo fundo e reposição pelo topo. Intevep [Galiasso et al., 1987] e Chevron desenvolveram um sistema com a retirada de catalisador gasto pelos gases e líquido e alimentação do fresco pelo fundo.

A eficiência de contato foi estudada com medidas dos fluxos ascendentes e descendentes. Hidalgo e Galiasso (1985) concluíram que os sistemas de catalisadores com formas de tamanhos pequenos e fluxo ascendente são mais eficientes nos leitos fixos.

2.8.2 Reatores de leito expandido

O reator de leito expandido foi introduzido na década de 70 pela Service-Lummus-HRI com a tecnologia de hidrocraqueamento denominada LC fining/H Oil. Hoje sua aplicação nos equipamentos é bastante conhecida, vide Figura 2.3.



Figura 2.3 – Diagrama esquemático de um reator de leito expandido. (A) reator H-Oil, (B) reator H-Oil com dois estágios e (C) configuração do sistema de desmetalização. Fonte: M. C. Chervenak et al., Petroleum Refiner.

O catalisador é mantido fluidizado pela pressão do líquido no sentido ascendente através de um reciclo interno ou externo. A temperatura é uniforme pela eficiência de circulação dos produtos e nível de conversão, mas a desativação de catalisador é exponencial seguindo um perfil típico de reator STR devido ao tempo de residência. O hidrogênio ascende em meio à suspensão líquido-sólido. O catalisador pode escoar ora de forma ordenada ou ora aleatória no interior do reator. Catalisador fresco é adicionado para não perder a atividade, e resíduos pesados podem ser processados sem preocupação, pois o risco de obstrução dos poros é baixo. A quantidade de reposição de catalisador depende fortemente da porosidade, nível de temperatura e tipo de resíduo utilizado. A estrutura do reator é mais complexa, podendo trazer problemas operacionais e o sucesso depende da habilidade em controlar estes parâmetros.

Os estudos da Intevep mostram que o "hold up" de sólidos nos reatores FBR são maiores que os EBR. Sob o ponto de vista cinético indica que os reatores EBR são menos vantajosos. Entretanto, inúmeros testes deram resultados satisfatórios com altas conversões em resíduos pesados na presença de contaminantes, entre eles, Dautzenberg (1985), Kum (1984) e Galiasso (1984).

A operação do HRI (H-Oil technology) como exemplo de um reator EBR foi desenvolvido com detalhes por Eccles et al. (1982).

2.8.3 Reatores "slurry phase"

É um tipo de reator em que o catalisador, o líquido e o hidrogênio movem no sentido ascendente entre os estágios da reação. Entre as empresas atuando nesta tecnologia se destaca a Intevep, que vem trabalhando desde 1976 utilizando catalisadores de partículas pequenas.

A Veba Oel, parceira da PDVSA na Alemanha, já teve experiência comercial com reatores "slurry phase" durante a Il Guerra Mundial aproveitando-se da vantagem de atingir a conversão com pequenas quantidades de catalisador.

Nesta tecnologia os componentes das três fases são alimentados pelo fundo e retirados pelo topo do reator, em meio a uma fase "homogênea" formada por líquido contínuo, bolhas de hidrogênio e partículas de catalisador. O tamanho das bolhas depende das propriedades do líquido e da velocidade linear do gás. Nesse sentido, é fundamental o conhecimento das propriedades do líquido, tamanho das bolhas de hidrogênio e propriedades do catalisador para se ter o controle da dispersão e "hold up", e assim, evitar o acúmulo de catalisador no fundo, favorecendo as reações de formação de coque e asfaltenos.

A maioria dos catalisadores empregados na hidrogenação tem suas reações na superfície externa do catalisador, portanto, os aspectos de troca térmica entre o líquido e sólido devem ser observados para evitar a deposição de coque e a desativação precoce.

Grandes investimentos em pesquisa estão sendo realizados para desenvolver um catalisador barato, abundante e possuindo boa seletividade de destilados. A resistência mecânica e porosidade têm sido os pontos críticos desses materiais, sabendo que alta densidade e distribuição estreita de diâmetro são propriedades que dão melhor performance ao processo de "slurry phase".

De uma maneira geral, a eficiência da reação está relacionada com a concentração, precipitação e performance do catalisador, deposição de metais ou produtos que causam a desativação, pressão parcial do hidrogênio e tendência de formação de espuma. Estudos de fluidodinâmica em resíduos de vácuo relacionada com a formação de espuma foram tratados pela universidade de Minnesota. Estas medidas estão subsidiando os parâmetros de distribuição de mistura de fases e coeficientes de transporte [YT Shah e Co 1982, e Pino e Co 1990]. A qualidade de óleos leves na carga tem efeito no resíduo e modifica os rendimentos de HDH [Solari et al. 1994].

Recentemente, um novo catalisador a base de carbono acoplado a um metal ativo também está em desenvolvimento.

2.9 Estágio de desenvolvimento tecnológico

O hidrocraqueamento catalítico pode ser dividido em dois grandes grupos: catalisador com suporte e sem suporte. No momento, todos os processos estão baseados em catalisadores com suporte, exceto LC-Fining e H-Oil Process que são processos baseados na tecnologia de leito expandido, em 2002 havia 7 unidades H-Oil e 5 unidades LC-Fining instaladas. Todas as outras unidades comerciais são processos de leito fixo.

A desativação dos catalisadores com suporte devido a formação de depósitos em sua superfície é um dos problemas operacionais desse processo. Para contornar o problema, muito esforço tem sido concentrado em processos com uso de catalisadores sem suporte. Apresentaremos cinco tecnologias com esses catalisadores em desenvolvimento.

VEBA Combi Cracking, VEBA Oel: O pó catalítico é uma lama vermelha de uma cuba de lavagem de minérios. A base do catalisador é o ferro derivado de um subproduto das indústrias de alumínio e usado numa concentração de aproximadamente 2% em peso devido a sua baixa atividade e alta pressão. O processo VEBA combina dois passos: hidrogenação da fase líquida no resíduo e hidrotratamento da fase gasosa nos produtos. A maior vantagem desta tecnologia é a sua flexibilidade, podendo ser processado todos os tipos de cargas, desde resíduo de vácuo e atmosférico, óleo pesado e betume natural entre outros.

Aurabon Process, UOP: Neste processo, a alimentação é hidrocraqueada na presença de hidrogênio e pó fino de sulfito de vanádio nas condições convencionais de hidrocraqueamento, reciclando uma corrente de óleo contendo metais dispersos.

Canmet Process, Petro Canada and Canadian DOE: Este processo usa um aditivo de carvão pulverizado impregnado com sulfato de ferro ou outro sal metálico. Este aditivo, que representa aproximadamente 0,5 - 5% em peso do total da carga, é diluído dentro do resíduo e usado para reduzir a formação de coque durante o desenvolvimento do processo. Como o VEBA Combi, o processo Camnet é muito flexível e testado com várias cargas. Foi construída em 1985 uma planta de demonstração de 5.000 bbl/dia próxima a Montreal.

HFC-Process, "Hydrocracking with fine catalyst": Este processo está sendo desenvolvido pelos pesquisadores japoneses da National Research Institute for Pollution and Resources (Japan) e usa hidrotratamento catalítico suspenso em resíduo de óleo.

M-Coke Process, Exxon: Neste processo, o catalisador é formado "in situ" pela decomposição térmica do composto metálico ativo, solúvel ou facilmente disperso na alimentação. Ácido fosfomolibdenio aquoso, naftenato de molibdênio e composto carbonílico são exemplos de precursor do M-Coke. A dispersão catalítica obtida no óleo é muito alta, por isso, a concentração catalítica requerida é normalmente muito baixa, ficando entre 100 a 10.000 ppm expresso em termos de metal ativo. Além disso, no curso da reação, muito do níquel e vanádio da

alimentação são incorporados aos óleos insolúveis e aproveitados como material catalítico suplementar.

2.10 "Scale up" de reator SPH

A homologação da tecnologia "slurry phase" necessitará de mais alguns anos de desenvolvimento, devido o conhecimento ainda limitado dos fatores que tem influencia no comportamento fluidodinâmico dos reatores em análise. Tais conhecimentos são fundamentais para projetos industriais e modelos de dimensionamento, incluindo os fenômenos como regime de escoamento, mistura, áreas interfaciais, sedimentação e transferência de calor por convecção.

O maior problema deste projeto de "slurry phase" com o hidrogênio disperso ("bubble cup") é predizer as propriedades características no regime de escoamento e nas condições operacionais do reator. Esta decisão tem importância crítica e também determina a aplicabilidade das correlações usadas para cálculos dos parâmetros como, "hold up" do gás, transferência de massa, e coeficientes de dispersão.

Alguns critérios comumente aplicados para contornar restrições ou limitações, por exemplo, tratamento do sistema trifásico formado por gás+líquido+sólido por um "pseudobifásico", ou modelo de dispersão de bolhas de hidrogênio num fluido "homogêneo", mesmo com base em hipóteses conhecidas, necessitam de um discernimento maior; pois, empiricamente a coalescência ou a quebra das bolhas de hidrogênio e a velocidade superficial tem forte influência na hidroconversão, e podem depender de fatores não considerados nas hipóteses.

Deckwer [1980] tentou caracterizar os vários regimes relacionados com a hidroconversão de resíduos em função da velocidade superficial dos gases e

diâmetro do reator. Um complicador para a sua quantificação foi as freqüentes mudanças no escoamento em função da distância com o distribuidor de hidrogênio.

Se isto for verdade na extensão citada por Deckwer, não está descartada a necessidade de um ajuste dos parâmetros e coeficientes aplicados nos modelos atuais para um dimensionamento industrial. Isto tem conseqüência direta no regime de escoamento, principalmente porque a composição do fluido é dinâmica em relação ao tempo e corrente, e as referencias em relação à uniformidade da distribuição de catalisadores, coeficientes de dispersão axial dos sólidos, grau de mistura da fase líquida, solubilidade e difusividade do hidrogênio na mistura de hidrocarboneto, entre outras, tenham que ser *re postuladas*.

Conforme podemos observar pela apresentação desse capítulo a tecnologia SPH escopo do presente trabalho tem enorme conteúdo e espaço a ser desenvolvido nos futuros projetos de pesquisa, principalmente em termos computacionais. Nesse sentido muitos especialistas desta tecnologia acreditam e apostam de que a tecnologia "slurry phase" é uma tecnologia das mais valiosas para solucionar os problemas convencionais de HCC.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Os ensaios experimentais utilizados para a formatação das *"condições de referência"* na modelagem e simulação do presente trabalho são referentes aos testes de bancada BSU ("Bench Scale Unit") realizados pelo eng. Kondo (Petrobras/Six) num reator Parr série 4581 em regime "semi-batch" instalado na U-104, integrado ao sistema SDCD da SIX - Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto – São Mateus do Sul (PR) no ano de 2002, ilustrada na Figura 3.1.



Figura 3.1 – U-104 instalada na Petrobras Six em São Mateus do Sul- Pr. unidade em escala piloto destinada para os ensalos de HCC.

3.1 Reator Parr série 4581

O reator série 4581 tem volume nominal de 1,0 galão, e pode operar com pressão e temperaturas máximas de 3.000 psi (207 bar) e 500 °C, respectivamente. São equipamentos indicados para pesquisa, laboratório, ensino e controle de qualidade.

Tabela	3.1	0/05/1	Especificação	do	reator	Parr	série	4581	para	operação	com	alta	pressão	0
temper	atur	а,												

Parametro	Especificação
VOLUME	3750 mi
Pressão Máxima	200 bar
Temperatura Máxima	500 °C
Montagem do Reator	Bancada
Agitador Magnético	A1180HC
Torque Máximo	60 in pounds
Range	350 bar
Sistema de Resfriamento	Condensador
Válvula de descarga de fundo	A177VB
Sistema de Aquecimento	Cerâmico
Potencia do Aquecedor	3000 watts
Motor do Impelidor	0,50 HP
Tensão Elétrica	110 volts
Corrente Máxima	15 ampéres
Dimensões do Tanque	
Diâmetro Interno	5,5 in
Profundidade	9,7 in
Peso do tanque	100 pounds
Dimensões do reator	
Largura	35 in
Profundidade	18 in
Altura	31 in
Peso do reator	325 pounds
Acessórios	4589 B

O reator é projetado com válvulas e acessórios compatíveis que permitem modificações para operar a alta temperatura e pressão. As bases, flexíveis e gaxetas originais suportam temperaturas acima de 500 °C, e se repostas com gaxetas de PTFE para temperaturas abaixo de 350°C. O aquecimento cerâmico é para atingir altas temperaturas.

A Tabela 3.1 contém as principais características do reator especificadas pelo fabricante, Parr Instrument Company – Illinois USA.

3.2 Objetivos dos ensaios

Os ensaios de bancada de HCC foram executados com objetivo de investigar as condições ótimas da reação em relação aos parâmetros, conversão, tempo de reação, rendimento de produto, consumo de hidrogênio, temperatura, pressão de operação, formação de coque, relação hidrogênio/carga de resíduo de vácuo, efeito de solventes, etc.

Esses objetivos foram explorados por uma bateria de mais de 50 ensaios alimentados com três tipos de resíduo de vácuo, observando as normas e procedimentos inerentes. As principais propriedades físico-químicas do resíduo de vácuo utilizado nos ensaios estão apresentadas na Tabela 3.2

A formatação das *"condições de referência"* foi obtida pela seleção dos resultados com características e aspectos desejados para o processo de HCC, dentre os ensaios experimentais realizados pela Petrobras-Six, considerando como critério, a conversão e as condições operacionais. A partir desses valores que na nossa concepção representam os pontos ótimos do processo, compomos um único conjunto de dados baseados nas suas médias. E a esse conjunto de dados e

informações passamos a chamar de *"condições de referência"* para uso na modelagem e simulação de HCC no CFX 5.5.1.

Tabela 3.2 - Propriedades do Resíduo de Vácuo do Petróleo Marlin utilizados nos ensaiosrealizados na Six em 2002.

PROPRIEDADES	RESIDUO 01	RESÍDUO 02	RESÍDUO EXTRA
Densidade (g/cm ³ 20°C)	1,0570	1,0057	1,0420
Viscosidade (cp 135°C)	1888	1020	876
RCC (%)	21,9	20,7	18,2
Composição Elementar			
Carbono (%)	86,46	86,66	86,54
Hidrogênio (%)	10,28	9,73	10,74
Enxofre (%)	0,82	0,85	0,93
Nitrogênio (%)	0,95	0,91	0,96
H/C (átomo)	1,42	1,34	1,48
Metals			
Ferro (ppm)	17,5		
Níquel (ppm)	56,1	56,1	40
Vanádio (ppm)	83,6	53,8	60
Sódio (ppm)	7,8	6,4	

3.3 Esquema experimental

Ilustramos na Figura 3.2 o fluxograma experimental do processo de HCC.



Figura 3.2 - Fluxograma do reator experimental Parr série 4581 para os ensalos de HCC.

3.4 Procedimento operacional

O procedimento aplicado é descrito pelas etapas a seguir:

- 1. Preparação da carga de resíduo de vácuo e catalisador
- Carregar com quantidade definida de resíduo de vácuo no estado sólido o reator e aquecer até aproximadamente 70 °C quando se inicia a fusão. (Manter o TIC-412 operando em 20%).

- Após a fusão do sólido, acrescentar no reator uma quantidade definida de catalisador e solvente (LCO ou DO).
- O reator deve ser totalmente vedado.
- 2. Pressurização com hidrogênio gasoso
- O ar do interior do reator é purgado três vezes com hidrogênio gasoso.
- O reator é pressurizado com hidrogênio gasoso com a pressão préestabelecida.
- 3. Inicio da reação de HCC
- TIC-10402, TIC-10412, FIC-10462B e PIC-1-471 são "setados" com os valores desejados.
- Após verificar a completa fusão do resíduo de vácuo, iniciar a agitação do reator.
- Manter os parâmetros de controle com a mínima variação durante toda a reação.
- 4. Fim da reação
- A válvula de controle TIC-10402 e TIC-40412 são fechados manualmente para 0%.

- Manter sob agitação o reator e o fluxo de hidrogênio gasoso até a temperatura ser reduzida para 300 °C, e após, desligados.
- Após o reator atingir a temperatura ambiente, o gás do interior do reator deve ser "venteado" através da válvula "by-pass".
- O líquido do reator deve ser drenado pela válvula de fundo do reator.

3.5 Análise dos resultados

Os testes com o resíduo de vácuo do petróleo Marlin revelam a seguinte tendência de reatividade em relação aos parâmetros temperatura, pressão, hidrogênio, e solvente quanto à conversão e formação de coque:

- As propriedades de resíduo de vácuo refletem na performance da reação.
- O processo de reação de HCC inicia com craqueamento térmico, com formação de radicais livres, que posteriormente convertem em destilados por hidrogenação.
- Para temperaturas acima de 450° C apesar de uma substancial redução no tempo da reação há um grande aumento na formação de coque.
- Na ausência de LCO e DO formam grande quantidade de "sludge" e coque, demonstrando que os solventes são bons supressores de coque e "sludge".

- Na atividade catalítica de hidrogenação a pressão de hidrogênio tem influencia no coque e "sludge". Entretanto, nem sempre a conversão é diretamente proporcional à pressão de hidrogênio.
- As adições de certos solventes aromáticos facilitam a promoção da reação.
- Observamos também que para temperaturas ótimas a adição de solvente permite a maximização da conversão de destilados com redução de consumo de hidrogênio.
- A formação de "sludge" e coque são derivados especialmente de aromáticos polinucleados oriundos de naftênicos. Desta forma parece que a presença de LCO e DO na alimentação dissociam asfaltenos agromerados. Acréscimos de LCO reduzem a formação de coque, mas não eleva a conversão. A outra vantagem é a redução da viscosidade nas plantas operacionais.
- A reação de HCC realizada em dois estágios mostrou redução da formação de sludge e melhora nos rendimentos. Mas, esses efeitos não são evidentes, sendo necessários mais ensaios de investigação.

3.6 Contexto do projeto

O projeto de HCC de resíduo de vácuo do petróleo Marlin está sendo desenvolvido em duas frentes, uma pela Kobe Steel no Japão e outra pela Petrobras na Six e no Cenpes.

O presente projeto teve início no ano de 1994 e têm suporte de centenas de ensaios experimentais, análises laboratoriais, estudos e pesquisas, inclusive, nos últimos anos com resultados de planta piloto e publicações científicas para a comunidade internacional.

Mas, por tratar se de uma pesquisa industrial envolvendo contratos, patentes, acordos, e outros aspectos de caráter confidencial, não serão aqui apresentados certos resultados experimentais que possam comprometer essas atividades.

3.7 Condições de referência

A Tabela 3.3 refere se às propriedades dos componentes de hidrocarboneto que fazem parte da biblioteca do CFX 5.5.1, baseado no manual de produtos de petróleo da Petrobras.

Tabela 3.3 – Propriedades físico-químicas dos pseudocompontes do hidrocarboneto de HCC para construção da biblioteca de materiais no CFX 5.5.1.

	Nafta	Diesel	Gasóleo	Res. De vácuo
Densidade	730 Kg/m ³	845 Kg/m ³	870 Kg/m ³	1060 Kg/m ³
Viscosidade	2,0cst 20 °C	4,0cst 37,8 °C	620cst 50 °C	1225cp 50 °C
Calor Específico	2093,4 J/Kg.K	1900,9 J/Kg.K	1875,7 J/Kg.K	1737,5 J/Kg.K
Condut. Térmica	3,5.10 ⁻⁹ W/m.K	3,1.10 ^{.9} W/m.K	3,0.10 ^{.9} W/m.K	2,5.10 ⁻⁹ W/m.K
Expans. Térmica	9,5 . 10 ⁻⁹ 1/K	9,5 . 10 ⁻⁹ 1/K	9,5 . 10 ⁻⁹ 1/K	9,5 . 10 ⁻⁹ 1/K
Tensão Superf.				4,5 . 10 ⁻³ N/m

O conjunto de dados, que denominamos de *"condições de referência"* citada na Seção 3.2 e apresentada na Tabela 3.4, foi selecionado para alimentar o nosso modelo de HCC na modelagem e simulação da fluidodinâmica e cinética de HCC de resíduo de vácuo do reator Parr série 4581 no CFX 5.5.1. As frações mássicas iniciais dos componentes do hidrocarboneto da Tabela 3.4 são análises da carga realizadas por Almeida e publicadas na sua tese de doutorado no ano de 2000.

Tabela 3.4 – Condições de referência da cinética de HCC utilizados na modelagem e simulação no CFX 5.5.1.

	Condições Iniciais	Condições Finais
Condições Operacionais		
Temperatura °C	435	435
Pressão bar	110	110
Tempo de Reação s	3.600	3.600
Frações Volumétricas		
Hidrogênio	0,224	•
Hidrocarboneto	0,776	
Frações Mássicas		
Nafta + Gás	0,000	0,172
Diesel	0,091	0,386
Gasóleo	0,123	0,262
Residuo de Vácuo + Coque	0,786	0,180
Conversão %		75

4 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Neste capítulo estamos apresentando o conteúdo da modelagem e simulação de HCC no software CFX 5.5.1, seguindo a mesma seqüência percorrida no seu desenvolvimento, ou seja, análise inicial do problema, pesquisa das propriedades físico-químicas, abordagem conceitual de HCC e CFX, seleção de modelos matemáticos, configuração da modelagem e simulação, e finalizando com a proposição de modificação do transiente para a cinética de HCC com análise de sensitividade paramétrica.

4.1 Análise dos escoamentos

As características do escoamento que dependem do tempo podem ser especificadas tanto como estacionárias ou transientes. Regime estacionário são aqueles que as características não variam com o tempo. Muitos escoamentos práticos podem ser assumidos como estacionário após estar desenvolvido, por exemplo, operação estável de uma máquina rotativa.

O comportamento transiente pode ocorrer por mudanças nas condições de contorno, como partida, ou pode ser inerente às características do escoamento, desta forma, o estado estacionário nunca pode ser alcançado, quando certos aspectos das condições de escoamento são alterados. Escoamento turbulento às vezes apresenta este comportamento, freqüentemente com repetições cíclicas de um estado semi-estacionário para outro.

O tempo é especificado através do seu passo ("time step") e duração (tempo total). O "time step" permite o CFX 5.5.1 determinar os passos do tempo real da

simulação, enquanto que o tempo total é usado exclusivamente para efetuar à parada da simulação em evidencia.

4.2 Propriedades físico-químicas

A biblioteca de propriedades físico-químicas do CFX 5.5.1 é formada pelas propriedades: *opção do fluido, densidade, viscosidade dinâmica, calor específico, condutividade térmica, expansão térmica.* Em particular, o nosso sistema é isotérmico e multifásico, e por isso, são relevantes, densidade, viscosidade dinâmica e tensão superficial (a tensão superficial não faz parte da biblioteca). Estamos apresentando uma breve descrição de cada uma dessas propriedades.

4.2.1 Densidade

Densidade é definida como a massa por unidade de volume de uma substância sob uma determinada temperatura. No caso de líquidos apenas a temperatura é suficiente, mas no caso de gases é necessário especificar também a pressão. No sistema cgs a unidade empregada é gramas por centímetro cúbico. Quando a temperatura da água é 4°C, a massa específica é numericamente igual a densidade no sistema cgs, pois o volume de 1g é igual a 1 ml nesta temperatura. Desta forma, a densidade de uma substância é a relação entre a massa específica do produto e da água pura a 4,0 °C.

A temperatura de 20 °C é reconhecida internacionalmente como temperatura de referência para muitas propostas em gramas por mililitro. Entretanto, a temperatura padrão para massa específica na indústria de petróleo é 60° F.

Devido a sua escala melhor distribuída para caracterização dos compostos de hidrocarboneto, a indústria de petróleo tem preferido a denominação ° API dada pela equação abaixo, com correções de temperatura recomendadas pela norma ASTM Standard D 1250–55, ao invés da densidade utilizada para as substâncias em geral:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{60^{\circ}/60^{\circ}F}} - 131,5 \tag{4-1}$$

Contrações volumétricas em misturas de hidrocarbonetos são fatos comuns, bem como, problemas especiais de densidades de hidrocarbonetos compostos de gases e líquidos sob alta pressão. Esses aspectos são antigos, mas têm sido tratados como problemas recentes e com altos investimentos no sentido de desvendar o comportamento dos hidrocarbonetos, normal parafínico, aromáticos e alifáticos, associado as suas propriedades físicas.

4.2.2 Viscosidade dinâmica

Viscosidade pode ser definida como uma medida da resistência interna ao movimento de um fluido devido às forças de coesão entre moléculas ou grupos de moléculas. O coeficiente de viscosidade de um fluido é o valor numérico da força tangente por unidade de área de dois planos paralelos separados por uma distancia em que o espaço ocupado pelo fluido em questão é suficiente para permitir o deslizamento a uma velocidade constante de um dos planos em relação ao outro [Maxwell,1950]. Este coeficiente freqüentemente mencionado como "viscosidade absoluta", é tratada matematicamente pela equação de Poiseille escrita abaixo:

$$\mu = (F/A)/(du/dx) \tag{4-2}$$

Da definição de Maxwell concluímos que o coeficiente de viscosidade de líquidos deve ser constante e independente da taxa de deslizamento envolvida. Entretanto, freqüentemente, os produtos de petróleo não obedecem esta lei explicitamente, e uma variação na viscosidade aparente será notada com a taxa de deslizamento, tornando esta discussão bastante complexa. Sua investigação experimental é tão complicada que poucos laboratórios possuem aparatos adequados para medição.

A partir da viscosidade absoluta definiu-se a viscosidade cinemática como o quociente da primeira pela massa específica:

$$\nu = \mu / \rho \tag{4-3}$$

Isto permite definir a viscosidade cinemática como o tempo (T) decorrido para que um dado volume (L³) da substância percorra um dado comprimento (L).

As análises em laboratórios no Brasil seguem as normas MB-293 e MB-316 da ABNT. A ASTM institui que a determinação da viscosidade deva ser feita em temperaturas abaixo de 28 °C do ponto de fulgor, e acima do ponto de névoa. Tradicionalmente as temperaturas adotadas para a determinação da viscosidade cinemática são de 37,8 °C (100 °F) e de 98,9 °C (210 °F). Para outras temperaturas, no caso de frações de petróleo pode ser adotada a equação da ASTM:

$$\log \log Z = A - B \log T \tag{4-4}$$

Em que A e B são constantes características de cada fração, T é a temperatura absoluta, e Z é definido pela seguinte expressão:

$$z = v + 0,7 + C - D + E - F + G - H$$
(4-5)

Onde, C, D, E, F, G e H são funções exponenciais da viscosidade.

Partindo da equação da ASTM para a variação da viscos idade com a temperatura e que as constantes A e B tenham comportamento aditivo em base volumétrica foi realizado um estudo de 183 misturas [Farah, 1991] e verificou que as constantes Am Bm da equação para uma mistura pode ser dada por:

$$A_m = \sum_{i=1}^N A_i V_i$$

$$B_m = \sum_{i=1}^N B_i V_i$$
(4-6)

Em que:

$$B_{i} = \frac{(\log \log Z_{1,2}) - (\log \log Z_{1,1})}{\log \left(\frac{T_{1}}{T_{2}}\right)}$$
(4-7)

$$A_{i} = \frac{1}{2} \left[\left(\log \log Z_{1,2} \right) + \left(\log \log Z_{1,1} \right) + \left(B_{1} \log T_{1} T_{2} \right) \right]$$
(4-8)

Os índices 1 e 2 referem-se as duas condições de temperatura em que foram determinadas as viscosidades do componente i.

A viscosidade da mistura final seria dada por:

$$\log \log(m+0,7) = A_m - B_m \log T$$
 (4-9)

4.3 Aspectos do HCC

4.3.1 Grupos de pseudocomponentes

A caracterização de mistura de hidrocarbonetos pode consistir de mais de 80 componentes ou pseudocomponentes. Obviamente, para maioria dos processos de cálculos, é necessário reduzir substancialmente este número.

Para tanto, foi desenvolvida uma classificação em que todos os hidrocarbonetos com corte de C7+ são frações que podem ser tratados por um mesmo critério [Pedersen et al, 1985]. Isto é possível com base no número de carbonos e grupos de frações de peso molecular próximos. As frações C7+ são classificadas em três (ou mais) grupos por peso molecular e tamanho semelhantes. As propriedades críticas dos grupos de mesmo peso têm o mesmo valor. Nesta classificação N2, CO2 e CH4 (C1) são tratados separadamente, etano e propano são agrupados juntos (C2-C3), e também os grupos C4's, C5's e C6's.

E assim, para as misturas leves de petróleo constituídos por (<C7) os coeficientes das propriedades são valores fixos calculados através da equação de Soave Redlich Kwong (1972). E para as misturas constituídas por (>C7) são sugeridas os critérios de Lee Kesler (1976).

Na nossa modelagem aproveitamos este mesmo princípio, aos cortes comerciais de destilação da indústria de petróleo para classificar os pseudocomponentes, conforme Tabela 4.2.

4.3.2 Fluidos e componentes

Estamos considerando dois fluidos, hidrogênio como gás ideal e hidrocarboneto como mistura líquida de quatro componentes mais o catalisador, sendo cada componente formado

vácuo, todos como pseudocomponentes formando um pseudobifásico ("slurry phase" + gás).

Tabela 4.1 – Classificação dos fluidos e cortes do hidrocarboneto de HCC para modelagem no CFX 5.5.1 em relação aos componentes e opção.



4.3.3 Catalisador

A análise com partículas de catalisador são de modelagem e solução das mais difíceis, envolvendo vários fatores como o número de Reynolds da partícula, a constante de tempo, o campo gravitacional, o carregamento mássico, a distribuição e o diâmetro das partículas.

A relação entre a massa específica do fluido e da partícula; deve ser levado em conta na previsão da formação de regiões de alta ou baixa concentração, pois isto

influi na velocidade da reação e precipitação nos escoamentos, ou seja, na cinética e na fluidodinâmica.

Nesta fase, apesar da importância de uma análise sob o ponto de vista da dispersão e difusão de partículas no hidrocarboneto, para simplificação do modelo, baseado no tamanho e quantidade distribuída o catalisador não foi tratado como fase sólida.

4.3.4 Cinética química de HCC

Estruturamos as equações da cinética em dois conjuntos de reações paralelas, sendo 3 térmicas e 3 catalíticas, totalizando 6 reações e 12 parâmetros, mas a taxa de reação não depende da massa do catalisador, ou seja, depende apenas da fração mássica (mf) dos reagentes.

E, por serem consideradas paralelas e sem reações intermediárias, foram simplificadas para 3 reações e 6 parâmetros, com equações de primeira ordem, conforme abaixo:

Resíduo de Vácuo		Hidrogênio	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	Nafta	(reação 01)	
Resíduo de Vácuo	-	Hidrogênio	ò	Diesel	(reação 02)	
Resíduo de Vácuo	÷	Hidrogênio	>	Gasóleo	(reação 03)	

E ainda, a combinação das reações catalíticas e térmicas resulta na equação abaixo:

Resíduo de Vácuo + Hidrogênio → Nafta + Diesel + Gasóleo

Tabela 4.2 – Índice dos pseudocomponentes de HCC e seus respectivos cortes aplicados no CFX 5.5.1.

Componente	Índice	Corte
Resíduo de Vácuo	4	+ 525 ° C
Gasóleo	3	360 - 525 º C
Diesel	2	180 - 360 ° C
Nafta	1	C ₅ - 180 ° C
C1-C4	Ó	IBP - C4

O componente de índice 0 corresponde ao componente gás + GLP, no caso, foi considerado um rendimento fixo de 7 % para a análise desse corte.

Os cortes foram efetuados de acordo com critérios de interesse comercial na indústria de refino, ao contrário de algumas publicações existentes, que se referem a classes de solubilidade do resíduo, vide Figura 4.1. Esta classificação evita as dificuldades de caracterização dos componentes e facilita nas comparações dos resultados.



Figura 4.1 – Amostras de frações de hidrocarbonetos separadas em cortes comerciais na indústria de refino.

4.4 Aspectos do CFX

4.4.1 Geometria

As dimensões do tanque e rotor utilizadas na geometria da modelagem são medidas reais, preservando máxima identidade com o reator experimental Parr série 4581.

Foram considerados na geometria os detalhes como, eixo do rotor, dois conjuntos de pás, número de pás, poço termopar, bocal de saída dos gases e a linha de entrada de hidrogênio, em conformidade com o reator experimental.

A geometria construída está praticamente isenta de simplificações que prejudique as condições de contorno ou a fluidodinâmica do processo.

A seguir ilustramos com a Figura 4.2 a vista tridimensional da geometria do agitador e tanque construída no CFX 5.5.1.

4.4.2 Multicomponente

Num escoamento multicomponente, assumimos que os diversos componentes de um fluido estão misturados a nível molecular, de forma que, eles compartilham o mesmo campo de velocidade, temperatura e pressão e a transferência de massa se dá por convecção e difusão. Neste modelo assume se que a velocidade de difusão dos componentes obedece à lei de Fick.



Figura 4.2 – Geometria do reator Parr série 4581 no CFX 5.5.1 ilustrando o domínio agitador e tanque, bem como as singularidades e os detalhes internos do equipamento.

4.4.3 Multifásico

Escoamento multifásico se refere a uma situação onde mais de um fluido está presente. Cada fluido pode possuir seu próprio campo de velocidade, ou todos os fluidos podem compartilhar um campo comum de velocidade. Ao contrário de escoamento multicomponente, os fluidos não são misturados a nível microscópico, e neste caso as correntes de mistura, reação ou separação são abordadas como Euleriano – Euleriano nos processos de transporte e contato.

A fase líquida de hidrocarboneto foi configurada com pseudocomponentes compartilhando um campo comum de velocidade de acordo com o modelo homogêneo de superfície livre. A fase gasosa de hidrogênio foi representada por bolhas de diâmetro menor que 1,0 mm compostas de "esferas rígidas" em movimento retilíneo seguindo as correlações de Grace e Weber; desprezamos os fenômenos de coalescencia ou quebra devido à concentração, colisão e flutuações turbulentas. E assim, o nosso modelo é um sistema em que o hidrogênio é a fase dispersa e o hidrocarboneto é a fase contínua, formando uma mistura macroscópica com campos de velocidades diferentes e interface bem definida.

Este modelo foi selecionado baseada nas relações de densidades das fases, número de Reynolds, tensão superficial e viscosidade do hidrocarboneto. Mais especificamente, a interface entre as fases é de hidrogênio disperso em forma de bolhas no hidrocarboneto líquido com morfologia contínua, e com força de arraste calculada pelo modelo de Grace Weber.

4.4.4 "Sources"

"Sources" são termos opcionais que podem ser associados a muitas equações, assim como para modelos adicionais ou processos físicos específicos. Eles podem ser dimensionados tanto como pontos ou dentro de um volume definido por um subdomínio. "Sources" de energia, momento, resistência, massa, componentes, e de outras variáveis podem ser criadas.

Dentro dos subdomínios as mesmas equações de escoamentos dos fluidos dos domínios são resolvidas para os subdomínios. Mais especificamente, "sources" de massa podem ser descritos em termos de massa por unidade de volume, com componentes adicionais a uma temperatura associada.

"Sources" em sistemas multifásicos são muito semelhantes aos monofásicos, exceto que eles são implementados com base em uma fase.

É importante notar que "sources" em fases não são automaticamente considerados com o termo da fração volumétrica. Se a intenção é obter o comportamento do "source" onde há variação da fração volumétrica, então é necessário multiplicar-lo pela fração volumétrica.

4.5 Modelos matemáticos

4.5.1 Modelo de turbulência

É um processo complexo, principalmente por ocorrer em três dimensões e alterar significativamente as características de um escoamento com pequenas flutuações e às vezes tornando instáveis e caóticas.

Turbulência ocorre quando as forças de inércia nos fluidos tornam significativas em relação às forças viscosas, caracterizadas por altos números de Reynolds.

Em princípio, as equações de Navier Stokes descrevem os escoamentos laminar e turbulento sem informações adicionais. Entretanto, os fenômenos de turbulência ocorrem em distancias e tempos bem menores que os dimensionados para os elementos de volumes utilizados na análise numérica, exigindo enorme capacidade computacional para cálculos acurados.

Na nossa modelagem usamos dois modelos, viscosidade turbulenta calculado com o k-ɛ para o fluido hidrocarboneto e fase dispersa "equação zero" para o hidrogênio [Launder and Spalding, 1974].

4.5.1.1 Modelo k - ε

O modelo k - ε (k-epsilon), como o modelo equação zero é baseado no conceito de viscosidade turbulenta, composta de duas equações e aplicada como modelo padrão nas industrias, k é a turbulência da energia cinética definida como a variação da velocidade devido a flutuações e tem a dimensão (L² T²), e ε é a dissipação dos turbilhões e tem a dimensão de k pelo tempo (L² T³).

Com as duas novas variáveis no sistema a equação da continuidade fica:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho U) = 0 \tag{4-11}$$

E a equação de momento tornará:

$$\frac{\partial \rho U}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho U \otimes U) - \nabla \bullet (\mu_{eff} \nabla U) = \nabla p' + \nabla \bullet (\mu_{eff} \nabla U)^{T} + B$$
(4-12)

Onde B é a soma das forças de atração e repulsão entre os corpos, µeff é a viscosidade efetiva responsável pela turbulência, e p' é a pressão modificada dada por:

$$p = p + \frac{2}{3}\rho k \tag{4-13}$$

O modelo k - ϵ , como o modelo "k - ϵ zero equation", é baseado na viscosidade de turbilhões, e assim,

$$\mu_{\rm eff} = \mu + \mu_t \tag{4-14}$$

Onde, $\mu_t \acute{e}$ a viscosidade turbulenta. O modelo k - ϵ assume que a viscosidade turbulenta é ligada à energia cinética e dissipação turbulenta pela relação:

$$\mu_{t} = C_{\mu} \rho \frac{k^{2}}{\varepsilon}$$
(4-15)

$$\mu_{i\alpha} = C_{\mu} \rho_{\alpha} \left(\frac{k_{\alpha}^2}{\varepsilon_{\alpha}} \right) \qquad \text{para multifásico} \tag{4-16}$$

Onde, C_{μ} é uma constante.

Os valores de k e e vem diretamente das equações diferenciais de transporte para a energia cinética turbulenta e taxa de dissipação turbulenta.

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \nabla \bullet (\rho U k) - \nabla \bullet \left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_k} \nabla k\right) = P_k - \rho \varepsilon$$
(4-17)

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \nabla \bullet \left(\rho U \varepsilon\right) - \nabla \bullet \left(\frac{\mu_{eff}}{\sigma_{s}} \nabla \varepsilon\right) = \frac{\varepsilon}{k} \left(C_{s1} P_{k} - C_{s2} \rho \varepsilon\right)$$
(4-18)

Analogamente, para multifásico, temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} (r_{\alpha} \rho_{\alpha} k_{\alpha}) + \nabla \bullet \left(r_{\alpha} \left(\rho_{\alpha} U_{\alpha} k_{\alpha} - \left(\mu + \frac{\mu_{i\alpha}}{\sigma_{k}} \right) \nabla k_{\alpha} \right) \right) = r_{\alpha} \left(P_{\alpha} - \rho_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \right) + T_{\alpha\beta}^{(k)}$$
(4-19)

$$\frac{\partial}{\partial t}(r_{\alpha}\rho_{\alpha}\varepsilon_{\alpha}) + \nabla \bullet \left(r_{\alpha}\rho_{\alpha}U_{\alpha}\varepsilon_{\alpha} - \left(\mu + \frac{\mu_{t\alpha}}{\sigma_{\varepsilon}}\right)\nabla\varepsilon_{\alpha}\right) = r_{\alpha}\frac{\varepsilon_{\alpha}}{k_{\alpha}}(C_{\varepsilon}P_{\alpha} - C_{\varepsilon}\rho_{\alpha}\varepsilon_{\alpha}) + T_{\alpha\beta}^{(\varepsilon)}$$
(4-20)

Os termos adicionais $T_{\alpha\beta}^{(k)} e T_{\alpha\beta}^{(\epsilon)}$ representam os coeficientes de transferência entre fases k e ϵ , respectivamente.

Onde $C_{\epsilon 1}$, $C_{\epsilon 2}$, $\sigma_k e \sigma_{\epsilon 1}$ são constantes.

P_k é a produção de corte de turbulência para fluidos incompressíveis, ou:

$$P_{k} = \mu_{t} \nabla U \bullet \left(\nabla U + \nabla U^{T} \right) - \frac{2}{3} \nabla \bullet U \left(\mu_{t} \nabla \bullet U + \rho k \right)$$
(4-21)

4.5.1.2 Modelo "k-ε zero equation"

É um modelo muito simples de viscosidade turbulenta em que calcula o valor global da μ_t através da velocidade e escala de comprimento geométrico usando uma fórmula empírica. Por não resolver equações adicionais de transporte, estes modelos são chamados de "zero equation". São modelos simples e fáceis de usar, produz resultados aproximados muito rápidos, fornecendo boas estimativas de valores iniciais para simulações com modelos mais avançados. No CFX 5.5.1 a constante da viscosidade turbulenta é calculada em todo domínio do escoamento.

O modelo "zero equation" usa equação algébrica para calcular a contribuição viscosa das viscosidades turbulentas.

A viscosidade turbulenta é modelada como o produto de uma viscosidade turbulenta, U_t, e uma escala de comprimento turbulento, I_t, como proposto por Prandtl e Kolmogorov.

$$\mu_t = \rho f_\mu U_t l_t \tag{4-22}$$

Onde f_{μ} é uma constante de proporcionalidade. A velocidade é tomada para ser a velocidade máxima no domínio do fluido. A escala de comprimento é derivada usando a fórmula:

$$l_t = \frac{V_D^{1/3}}{7}$$
(4-23)

Onde V_D é o volume do domínio do fluido.

4.5.1.3 Modelo de Lopes Bertodano

Turbulência da força de dispersão está representada pelo modelo de Lopes Bertodano, baseada nas flutuações provocadas pelo gradiente de fração volumétrica. Para o valor de
coeficiente de dispersão turbulenta utilizamos $C_{TD} = 0,1$ do intervalo 0,1 - 0,5 recomendado pelo modelo, por não existir um critério universal para esse coeficiente.

$$M_c^{TD} = -M_d^{TD} = -C_{TD}\rho_c k_c \nabla r_c$$
(4-24)

O CFX 5.5.1 aceita valores de CTD como constante ou na forma de expressão.

4.5.1.4 Modelo de Sato

Turbulência induzida está representada pelo modelo de Sato para o escoamento disperso bifásico baseado na viscosidade de ondas circulares, onde as bolhas aumentam a turbulência da fase contínua pela perturbação do seu movimento.

$$\mu_{ic} = \mu_{ij} + \mu_{ip} \tag{4-25}$$

$$\mu_{tp} = C_{\mu p} \rho_c r_d d_p |U_d - U_c|$$
(4-26)

4.5.2 Força de arraste entre fases

A forma geral usada para representar a força de arraste da fase α devido à fase β é dada pela seguinte expressão:

$$M_{\alpha} = c_{\alpha\beta}^{(d)} \left(U_{\beta} - U_{\alpha} \right) \tag{4-27}$$

Note que $c_{\alpha\alpha} = 0$ e $c_{\alpha\beta} = c_{\beta\alpha}$. Portanto, o resultado da soma de todas as interfaces de todas as fases é zero.

Para número de Mach baixo, o arraste exercido por um corpo imerso num fluido em movimento tem origem somente em dois mecanismos. O primeiro é devido ao atrito entre as superfícies viscosas. O segundo é devido à distribuição de pressão em torno do corpo. A forca de arraste total é expresso como coeficiente de arraste na forma adimensional:

$$C_D = \frac{D}{\frac{1}{2}\rho_{\alpha} (U_{\alpha} - U_{\beta})^2 A}$$
(4-28)

Onde ρ_{α} é a densidade do fluido, (U_{α} - U_{β}) é a velocidade relativa, D é a magnitude da força de arraste e A é a área projetada do corpo na direção do escoamento.

O nosso estudo é de partículas diluídas ("drops and bubbles"), e as forças de arraste entre fases está baseado no modelo de Grace.

4.5.2.1 Modelo de Grace

Originalmente, este modelo foi desenvolvido usando dados de ar-água baseado num escoamento com flutuações turbulentas e coeficiente de tensão superficial conhecido, por isso, produz excelentes resultados quando aplicado para os sistemas ar-água.

A equação de cálculo do coeficiente de arraste para partículas deformadas é dada por:

$$C_D(elíptico) = \frac{4}{3} \frac{gd}{U_T^2} \frac{\Delta \rho}{\rho_c}$$
(4-29)

Onde a velocidade terminal UT é dada por:

$$U_T = \frac{\mu_c}{\rho_c d_p} M^{-0.149} (J - 0.857)$$
(4-30)

е,

$$M = \frac{\mu_c^4 g \Delta \rho}{\rho^2 \sigma^3} \qquad \text{Número de Morton}$$
(4-31)

e ainda,

$$J = 0,94H^{0,751} \qquad se \quad 2 < H \le 59,3 \qquad (4-32)$$

$$J = 3,42H^{0,441} \qquad se \quad H > 59,3 \qquad (4-33)$$

$$H = \frac{4}{3} E_o M^{-0.149} \left(\frac{\mu_c}{\mu_{ref}}\right)^{-0.14}$$
(4-34)

μ_{ref}= 0,0009 Kg/m.s é a viscosidade molecular da água a temperatura e pressão de referência.

É possível selecionar a curva de arraste usando o modelo de Grace no CFX-Build para sistemas multifásicos. Neste caso, o CFX 5.5.1 seleciona automaticamente a solução de partículas esféricas e bolhas nos limites.

$$C_D = C_D(esférico)$$
 se $C_D(esférico) \ge C_D(elíptico)$ (4-35)

$$C_{D} = min(C_{D}(eliptico), C_{D}(cap)) \quad se \qquad C_{D}(esférico) < C_{D}(eliptico) \quad (4-36)$$

Este modelo permite acoplar também a força da gravidade e tensão superficial. A morfologia do fluido é obrigatoriamente dispersa.

O modelo de arraste de Grace é formulado com partículas diluídas e considerando apenas uma bolha percorrendo o fluxo. Para altas frações volumétricas de bolhas, ele pode ser modificado usando a seguinte correlação:

$$C_D = r_c^{\ p} C_{D\infty} \tag{4-37}$$

Aqui, $C_{D\infty}$ é o coeficiente de arraste de Grace para uma bolha. Para a diluição limite, deixe a correção do expoente da fração volumétrica como zero. Para diluição diferente de zero, o valor não é zero, e depende do tamanho da bolha, conforme os modelos de Ishii Zuber. Esses estudos deram bons resultados com p= -0,5 (negativo) para bolhas pequenas e 2 < p < 4 (positivo) para bolhas maiores.

4.6 Modelagem da fluidodinâmica de HCC

O modelo fluidodinâmico de HCC está baseado nas equações de balanço de massa (*continuidade*) e momento (*movimento*), para um sistema multifásico formado pelo fluido hidrogênio e hidrocarboneto composto por pseudocomponentes, com catalisador de pequenas partículas uniformemente distribuído, modelado como "slurry phase".

As equações desse modelo multicomponente são escritas a seguir:

Equação da continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial t}(r_{\alpha}\rho_{\alpha}) + \nabla \bullet (r_{\alpha}\rho_{\alpha}U_{\alpha}) = S_{MS\alpha}$$
(4-38)

Onde,

S_{MSa} representa fontes específicas de massa.

- Equação da quantidade de movimento:

$$\frac{\partial}{\partial t} (r_{\alpha} \rho_{\alpha} U_{\alpha}) + \nabla \bullet (r_{\alpha} (\rho_{\alpha} U_{\alpha} U_{\alpha})) = -r_{\alpha} \nabla p_{\alpha} + \nabla \bullet (r_{\alpha} \mu_{\alpha} (\nabla U_{\alpha} + (\nabla U_{\alpha})^{T})) + S_{M\alpha} + M_{\alpha}$$
(4-39)

Onde,

S_{MSa} representa fontes específicas de momento pelas forças externas dos corpos.

 M_{α} representa as forças das fases pela ação de uma fase α pela presença de outras fases.

Neste modelo não estão representadas as colisões entre partículas sólidas.

4.7 Outras hipóteses

Abaixo enumeramos outros aspectos matemáticos:

Processo em regime estacionário

- Modelo multifásico ("slurry phase" + H₂) com abordagem Euler-Euler.
- Sistema isotérmico com temperatura da reação uniforme em toda extensão do reator.
- Força de gravidade atuando na direção "z" com aceleração de 9,81 m/s².
- Densidade uniforme para a fase líquida, prescrevendo a densidade do resíduo de vácuo no início da reação e média ponderada dos produtos no final.
- Gás hidrogênio está disperso e completamente saturado no fluido hidrocarboneto, de forma que a taxa de reação não depende explicitamente da pressão parcial do hidrogênio.

4.8 Modelagem da cinética química de HCC

Iniciamos esta seção fazendo referência ao comando "source", pois toda configuração da cinética de HCC está baseada neste comando, e vemos como uma opção versátil, inclusive para outras cinéticas com reações intermediárias, de ordem maior ou de efeito catalítico, e a grande facilidade é permitir modelagem pela busca direta.

Pelas características da cinética, com equações de primeira ordem, e taxa de reação constante, é recomendada no CFX a formulação "eddy break up" para o fluido hidrocarboneto, representando cada componente da mistura por um termo

"source" no fluido subdomínio, no nosso caso, temos para cada pseudocomponente a seguinte equação de transporte de massa:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho.mf) + \nabla .(\rho.U.mf) - \nabla .(\rho.D_A.\nabla .mf) = -source$$
(4-40)

Onde mf é a fração mássica, D_A é a difusividade cinemática, U a velocidade e "source" o termo fonte. A direita é representada pelo "source" aplicado para a equação de transporte da fração mássica dos componentes. E a esquerda consiste no transiente, convecção e difusão para este mesmo componente.

Mais especificamente, os componentes, nafta, diesel e gasóleo foram equacionados pelo "transport equation" e o resíduo de vácuo por "constraint equation".

Nota: O CFX 5.5.1 resolve N_{C-1} equações de fração mássica por "transport equation" ou algebricamente, mas a fração mássica de um dos componentes conhecido como "constraint" é obrigatoriamente determinado por "constraint equation", conforme abaixo:

$$\sum_{i=1,2,3,\dots}^{N_{\rm C}} mf_i = 1$$
(4-41)

O termo "source" da nossa cinética inicialmente é representado pela seguinte equação,

$$\frac{\partial mf_i}{\partial t} = (source)_i = -k_i . mf_{RV} . \xi. \varphi$$
(4-42)

Os nossos experimentos foram realizados num reator "semibatch", com troca total do catalisador por um outro novo a cada ensaio, as reações se desenvolveram num sistema isotérmico com as velocidades associadas ao decrescimento da fração mássica do resíduo de vácuo. Dentro desse regime estamos seguros de que podemos desprezar a queda de atividade (ξ) e o consumo (ϕ) do catalisador com a evolução da reação, através da simplificação:

$$\xi = \varphi = 1 \tag{4-43}$$

E assim, podemos escrever o sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO) dos componentes participantes da malha reacional, conforme abaixo:

$$\frac{dmf_4}{dt} = g_4 = (-k_1 - k_2 - k_3)mf_4$$
(4-44)

$$\frac{dmf_3}{dt} = g_3 = -k_3 mf_4 \tag{4-45}$$

$$\frac{dmf_2}{dt} = g_2 = -k_2 m f_4 \tag{4-46}$$

$$\frac{dmf_1}{dt} = g_1 = -k_1 m f_4 \tag{4-47}$$

Nessas equações, as constantes da taxa de reação k_i seguem a lei proposta por Arrhenius pela expressão:

$$k_i = k_{i0} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \tag{4-48}$$

As constantes de reação aparentemente são de fácil obtenção, entretanto, a energia de ativação E é valor tabelado e as constantes de reação são resultados de ajustes de curvas de dados experimentais, portando erros intrínsecos do procedimento. Estudos mais recentes citam influências de variáveis como geometria e fluidodinâmica na cinética, não consideradas no modelo de Arrhenius. Acreditamos que tal influência possa existir também no HCC, por isso, no nosso modelo preferimos obter as constantes de reação que vão gerar os "sources" dos componentes pelo método da busca direta, preservando apenas a concepção do modelo.

Em geral, os trabalhos de modelagem e simulação de cinéticas químicas têm um desenvolvimento semelhante até este ponto, a partir daqui seguem por diferentes rotas conforme os objetivos e ferramentas computacionais de cada autor. O nosso caso, foi modelado no CFX 5.5.1, sendo o tempo total da cinética de 3.600 s e resolvido no regime transiente. Nessas condições, a equação de transporte de massa dos componentes de hidrocarboneto na forma original irá requerer mais de 6,26 anos de processamento com base nos atuais computadores para calcular a conversão do processo. Obviamente, o método é inviável, o que motivou as modificações na equação de transporte de massa que apresentaremos na próxima seção.

4.9 Transiente com análise de sensitividade paramétrica

Partindo da equação de transporte de massa de um componente i:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho.mf_i) + \nabla_{\cdot}(\rho.U.mf_i) - \nabla_{\cdot}(\rho.D_A.\nabla_{\cdot}mf_i) = -(source)_i$$
(4-49)

E, substituindo o "source" nesta equação, vem:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho.mf_i) + \nabla .(\rho.U.mf_i) - \nabla .(\rho.D_A.\nabla.mf_i) = -k_i mf_4$$
(4-50)

Tendo em vista que o problema do tempo computacional está na cinética de 3.600 s de duração, a primeira "idéia" é reduzir o tempo transiente. Isto significa "acelerar" a reação modificando as suas constantes, mas obviamente preservando os resultados. Tal procedimento, numericamente equivale a um estudo de sensitividade paramétrica.

Para tanto, vamos criar o fator α_{fator} pela expressão:

$$\alpha_{fator} = \frac{t_{real}}{\theta} = \frac{3.600}{\theta}$$
(4-51)

 α_{fator} é um fator calculado pela razão entre o tempo real (3.600 s) e o tempo aparente θ , esta razão válida no intervalo $0 < \theta \le \theta_{máx}$ representa a "aceleração" que podemos impor a cinética sem distorcer a solução real. Obviamente, o valor de θ deve estar no intervalo que não tenha as restrições computacionais que inviabilize a solução. Como exemplo, um tempo aparente de θ = 3,6 s resulta num α_{fator} = 1.000, neste caso, a reação foi "acelerada" em 1.000 vezes ou o transiente "reduzido" em 1.000 vezes, para possibilitar o processamento computacional da cinética. Esta modificação está fundamentada na seguinte matemática. Remanejando e multiplicando os termos da equação pelo fator α_{fator} , vem:

$$t = \alpha_{fator}\theta \qquad \qquad k_i^* = \alpha_{fator}k_i \qquad \qquad D_A^* = \alpha_{fator}D_A \quad (4-52)$$

Substituindo,

$$\left[\frac{\partial}{\partial\theta}(\rho.mf_i)\right] = -k_i^* mf_4 + \nabla .(\rho.D_A^*.\nabla.mf_i) - \alpha_{fator} \left[\nabla .(\rho.U.mf_i)\right]$$
(4-53)

Conseqüentemente,

A derivada,

$$\left\lfloor \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho.mf_i) \right\rfloor \quad \text{integrada no intervalo } [0; \theta] \text{ é a solução do transiente.}$$

Com isso estamos modificando o transiente da equação. Agora, observemos que o termo cinético e o termo difusivo possuem respectivamente as constantes k_i e D_A , portanto, a modificação é direta no CFX 5.5.1, basta multiplicar pelo fator α_{fator} .

Resta apenas o termo advectivo, mas por não possuir nenhuma constante, o critério não se aplica e o termo permanece com a evolução original, isto é, defasada em relação à "aceleração imposta".

A forma expandida dessa equação é:

$$\nabla (\rho U m f) = \rho m f \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \rho \left(u \frac{\partial m f}{\partial x} + v \frac{\partial m f}{\partial y} + w \frac{\partial m f}{\partial z} \right)$$
(4-54)

E, para fluidos incompressíveis:

$$\rho.mf\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) = 0$$
(4-55)

Portanto, a diferença é devida ao termo,

$$\nabla (\rho U.mf) = \rho \left(u \frac{\partial mf}{\partial x} + v \frac{\partial mf}{\partial y} + w \frac{\partial mf}{\partial z} \right)$$
(4-56)

Por ser um termo conhecidamente "pequeno", temos visto até ser desprezado em muitos cálculos, mas o nosso escopo é justamente determinar a sua grandeza. Os estudos de sensitividade paramétrica dos experimentos numéricos realizados revelam que a magnitude do termo advectivo na equação influencia na conversão com um valor menor que 1,36 % (vide Capítulo 6 - Discussão), com base no seguinte:

- Cálculo A: cálculo com o termo cinético k_i modificado (ou analítico quando possível).
- Cálculo B: cálculo com o termo cinético e difusivo $k_i e D_A$ modificados.

Sabendo que o termo advectivo tem sinal oposto ao difusivo, fica determinado que será menor que a diferença entre os dois casos calculados. Como em todo cálculo incide o erro numérico e trata se de um termo "pequeno", concordamos que há possibilidade do erro numérico sobrepor o valor real. Essa investigação é sugerida aos futuros pesquisadores com interesse em aprofundar no assunto.

5 RESULTADOS

5.1 Desenvolvimento

Nos capítulos anteriores descrevemos os aspectos relevantes da nossa modelagem e simulação de HCC realizada no software CFX 5.5.1. Neste capítulo, estamos enumerando as etapas de desenvolvimento juntamente com os resultados obtidos.



Figura 5.1 – Perfil de pressão em Pa da fluidodinâmica de HCC realizada no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581 (descontada a pressão de referência).

- Construção do sólido B-Rep no CFX 5.5.1 reproduzindo com máxima identidade as características e os detalhes do reator Parr série 4581, vide Figura 5.1.
- Estudos e pesquisas do processo experimental de HCC para aplicação na modelagem e simulação.
- Elaboração da biblioteca de propriedades físico-químicas nas condições de processo de HCC para atender o "solver" do CFX 5.5.1.
- Seleção de modelos matemáticos em conformidade com a fluidodinâmica, turbulência e cinética de HCC.
- Correções e ajustes para solução de problemas com "overflow", "setup", "time step" e tempo computacional, principalmente relativas à cinética química no regime transiente.
- Análise crítica dos resultados.

5.2 Especificação do computador

Para facilitar as comparações com os futuros trabalhos, estamos descrevendo a especificação do sistema e computador utilizado na presente simulação, para que outros pesquisadores possam baseado nestas informações estimar o tempo de processamento dos seus projetos.

5.2.1 Sistema

- Microsoft Windows XP
- Professional (Versão 2002)

5.2.2 Computador

- AMD Athlon ™ XP 2100+
- 2,00 Gb de RAM (1,31 GHz)

5.3 Estatística das malhas

Por questões didáticas, apresentamos a simulação em duas partes:

- Fluidodinâmica regime estacionário.
- Cinética da reação regime transiente.

O reator de HCC é um conjunto formado por dois fluidos (hidrocarboneto + hidrogênio) e dois domínios (tanque + agitador), totalizando 986.691 elementos de volume com geometria tetraédrica, 179.981 nós, e demais parâmetros estatísticos apresentados na Tabela 5.1.

A reação simulada com as *condições de referência* ocorre sob uma agitação de dois rotores acoplados em um único eixo num sistema isotérmico a uma temperatura de 435 °C e pressão de 11 M Pa durante 1,0 hora.

Tabela 5.1 – Dados estatísticos do reator calculados nos domínios do tanque e agitador.

Parâmetro	Estatistica
Volume do Reator	3,3460 I
Volume do Rotor	0,3733 I
Número de Elementos do Tanque	427.130
Número de Elementos do Agitador	559.561
Número de Elementos do Conjunto	986.691
Número de Nós do Tanque	77.736
Número de Nós do Agitador	102.155
Número de Nós do Conjunto	179,981
Face de Ángulo Máximo	54° - 153°
Face de Ângulo Mínimo	7,7° - 89°
Relação de Arestas	1,04 – 5,77
Relação de Volume	1,00 - 43,9
Número de Conexões	2-54

5.4 Simulação da fluidodinâmica de HCC

A simulação da fluidodinâmica (estacionário) utilizou 1,15 Gb de memória RAM, consumindo 9,15 minutos de processamento por iteração e apresentou convergência com residual RMS < 10^{-4} após 800 iterações e 5 dias de processamento.

Em particular, no regime estacionário, o "solver" do CFX 5.5.1 resolve o problema apenas com as equações de transporte, continuidade e turbulência. E controla as condições iniciais com base nas condições de contorno, pois sabe que a solução

final não depende das condições iniciais. O fato de se obter a convergência, sem as condições iniciais e "time step" é uma enorme vantagem, tendo em vista que nem sempre esses parâmetros são de fácil obtenção. A resposta é considerada satisfatória quando tivermos todos os residuais RMS menor que 10⁻⁴. Como isso depende somente do coeficiente de iterações, muitas vezes dizemos, que a convergência no regime estacionário é "automática".

Apresentamos os resultados de fluidodinâmica nas Tabelas 5.2 a 5.5, respectivamente, com duzentas, quatrocentas, seiscentas e oitocentas iterações, ilustrando a evolução da convergência e redução dos residuais RMS. E, em seguida as velocidades do fluido hidrocarboneto e hidrogênio, respectivamente, nas Figuras 5.2 e 5.3.

Nas tabelas citadas apresentamos os resultados de saída do "CFX-Post", entre eles os campos de velocidades do hidrocarboneto e hidrogênio, pressão no reator sob a ação do agitador (descontada a pressão de referência), frações volumétricas dos fluidos, e propriedades do regime turbulento, descritos em valores máximos e mínimos.

As colunas de "Desvio" das Tabelas 5.2 a 5.5 são diferenças percentuais máximas em relação aos valores da fluidodinâmica de 800 iterações. A título de ilustração, observamos que com 600 iterações atingimos um residual RMS < 4 . 10^{-4} , e nesse exemplo o desvio máximo é de 3,51%, com a velocidade w do hidrocarboneto e pressão do agitador.

As 12 curvas das Figuras AP.1 referente ao regime estacionário ilustram a evolução do residual RMS das equações de balanço de massa e quantidade de movimento e as 4 curvas da Figura AP.2 os residuais das equações de turbulência. Por intermédio das curvas apresentadas no Apêndice, verificamos que

a simulação do regime estacionário composto por agitador e tanque convergiu com 800 iterações e residual RMS < $1,0.10^{-4}$.

Tabela 5.2 – Resultados da fluidodinâmica de HCC com 200 iterações no CFX 5.5.1 do hidrocarboneto e hidrogênio calculados nos domínios do tanque e agitador com os respectivos desvios em relação à fluidodinâmica de 800 iterações.

	ΤA	NQUE	DESVIO	AG	ITADOR	DESVIO
	Máxin	10 Minimo	%	Máximo	Minimo	%
HIDROCARBONETO						
Pressão (Pa)	1734,30	690,79	15,82	1865,20	-156,64	18,70
Fração Volumétrica	0,9995	0,0552	-0,03	1,0	0,0103	0,00
Fluidodinâmica						
Velocidade	1,3540	0,0003	4,27	2,1359	0,0050	1,61
Velocidade u (m/s)	1,1781	-1,2719	2,17	2,0604	-1,9434	0,02
Velocidade v (m/s)	1,2758	-1,3336	3,79	2,0983	-1,9963	0,26
Velocidade w (m/s)	0,4513	-0,6994	29,69	0,7531	-1,1789	-0,49
Propriedades						
Viscosidade Dinâmica (Kg/ms)	0,0684	0,0684	0,00	0,0684	0,0684	0,00
Viscosidade Turbulenta (Kg/ms)	0,4963	0,0060	6,75	0,7794	0,2572	2,51
Viscosidade Efetiva (Kg/ms)	0,5647	0,0744	5,88	0,8478	0,3256	2,30
Dissipação Turbulenta (m ² /s ³)	7,5472	5,3 . 10 ⁻⁹	12,07	29,241	0,5845	18,02
Freqüência Turbulenta (1/s)	463,06	0,0105	5,87	911,58	128,63	8,65
Energia Cinética Turb. (m²/s²)	0,1985	5,5 . 10 ⁻⁵	4,42	0,3868	0,0504	9,23
HIDROGÊNIO						
Fração Volumétrica	0,9447	0,0005	-1,42	0,9897	1,0 . 10 ⁻¹⁵	0,59
Fluidodinâmica						
Velocidade	1,3945	0,0005	4,93	2,1477	0,0084	1,24
Velocidade u (m/s)	1,2072	-1,2781	2,45	2,0736	-1,9605	0,14
Velocidade v (m/s)	1,2845	-1,3411	3,40	2,0795	-1,9692	0,41
Velocidade w (m/s)	0,5248	-0,8936	22,65	1,4815	-1,5272	2,58
Propriedades						
Dissipação Turbulenta (m²/s³)	2,1.103	2,6 . 10 ⁻⁵	5,00	0,0033	0.0011	3,12

Tabela 5.3 – Resultados da fluidodinâmica de HCC com 400 iterações no CFX 5.5.1 do hidrocarboneto e hidrogênio calculados nos domínios do tanque e agitador com os respectivos desvios em relação à fluidodinâmica de 800 iterações.

	TANQUE		DESVIO	DESVIO AGITADOR		
	Máximo	Minimo	%	Màximo	o Minimo	9%
HIDROCARBONETO						
Pressão (Pa)	1574,44	573,74	5,14	1690,98	-70,60	7,61
Fração Volumétrica	0,9997	0,0546	-0,01	1,0	0,0199	0,00
Fluidodinámica						
Velocidade	1,3178	9,4 . 10 ⁻⁵	1,48	2,1119	0,0013	0,47
Velocidade u (m/s)	1,1776	-1,1975	2,13	2,1083	-1,9409	2,35
Velocidade v (m/s)	1,2911	-1,2053	5,04	2,0799	-2,0374	-0,62
Velocidade w (m/s)	0,3606	-0,6532	3,63	0,7580	-1,0495	0,16
Propriedades						
Viscosidade Dinâmica (Kg/ms)	0,0684	0,0684	0,00	0,0684	0,0684	0,00
Viscosidade Turbulenta (Kg/ms)	0,4881	0,0072	4,99	0,7720	0,1897	1,54
Viscosidade Efetiva (Kg/ms)	0,6565	0,0756	4,35	0,8404	0,2581	1,41
Dissipação Turbulenta (m ² /s ²)	6,9464	1,0 . 10 ⁻⁷	3,15	26,192	0,5008	5,71
Freqüência Turbulenta (1/s)	444,25	0,0543	1,57	862,62	119,30	2,82
Energia Cinética Turb. (m²/s²)	0,1928	2,1.10 ⁻⁵	1,42	0,3623	0,0410	2,32
HIDROGÊNIO						
Fração Volumétrica	0,9454	0,0002	-1,35	0,9801	1,0 . 10 ⁻¹⁵	-0,39
Fluidodinâmica						
Velocidade	1,3499	0,0008	1,58	2,1227	0,0022	0,07
Velocidade u (m/s)	1,2096	-1,2319	2,66	2,1219	-1,9585	2,47
Velocidade v (m/s)	1,3048	-1,2047	5,03	2,0600	-2,0057	-0,53
Velocidade w (m/s)	0,4394	-0,8214	2,70	1,4731	-1,4032	2,00
Propriedades						
Dissipação Turbulenta (m²/s³)	0,0021	3,1 . 105	5,00	0,0033	0,0008	3,12

Tabela 5.4 – Resultados da fluidodinâmica de HCC com 600 iterações no CFX 5.5.1 do hidrocarboneto e hidrogênio calculados nos domínios do tanque e agitador com os respectivos desvios em relação à fluidodinâmica de 800 iterações.

	TANQUE		DESVIO AGITADOR			DESVIO
	Máximo	Minimo	⁰%	Maximo	o Minimo	
HIDROCARBONETO						
Pressão (Pa)	1530,10	533,68	2,18	1626,50	-69,06	3,51
Fração Volumétrica	0,9997	0,0358	-0,01	1,0	0,0214	0,00
Fluidodinâmica						
Velocidade	1,3085	0,0000	0,76	2,0860	0,0041	-0,77
Velocidade u (m/s)	1,1686	-1,1705	1,35	2,0655	-1,9621	0,27
Velocidade v (m/s)	1,2538	-1,2178	2,00	2,0765	-2,0346	-0,78
Velocidade w (m/s)	0,3602	-0,6365	3,51	0,7599	-1,0001	0,41
Propriedades						
Viscosidade Dinâmica (Kg/ms)	0,0684	0,0684	0,00	0,0684	0,0684	0,00
Viscosidade Turbulenta (Kg/ms)	0,4685	0,0215	0,77	0,7602	0,1978	-0,01
Viscosidade Efetiva (Kg/ms)	0,5369	0,0899	0,67	0,8286	0,2662	-0,01
Dissipação Turbulenta (m²/s³)	6,96	2,4 . 10 ⁻⁶	3,35	25,292	0,4609	2,08
Freqüência Turbulenta (1/s)	444,66	0,2617	1,66	847,68	114,43	1,04
Energia Cinética Turb. (m²/s²)	0,1933	0,0001	1,68	0,3564	0,0406	0,65
HIDROGÊNIO						
Fração Volumétrica	0,9642	0,0002	0,62	0,9786	1,0 . 10 ^{.15}	-0,54
Fluidodinâmica						
Velocidade	1,3397	0,0003	0,81	2,1069	0,0049	-0,68
Velocidade u (m/s)	1,2010	-1,2022	1,93	2,0772	-1,9784	0,31
Velocidade v (m/s)	1,2667	-1,2170	1,96	2,0555	-2,0045	-0,75
Velocidade w (m/s)	0,4390	-0,7988	2,61	1,4644	-1,3482	1,40
Propriedades Dissipação Turbulenta (m ² /s ³)	0,0020	9,2 . 10 ⁻⁵	0,00	0,0033	8,5 .10-4	3,12

	ΑŢ	NQUE	nesvin			DESVID
	Máximo	Minimo	%	Máxime	Minimo	% %
HIDROCARBONETO						
Pressão (Pa)	1497,47	547,89	-	1571,33	-68,97	
Fração Volumétrica	0,9998	0,0417		1,0	0,0161	-
Fluidodinâmica						
Velocidade	1,2986	0,0003		2,1021	0,0051	
Velocidade u (m/s)	1,1531	-1,1773	-	2,0599	-1,9602	
Velocidade v (m/s)	1,2292	-1,2155	-	2,0928	-2,0172	
Velocidade w (m/s)	0,3480	-0,6266	•	0,7568	-0,9847	•
Propriedades						
Viscosidade Dinâmica (Kg/ms)	0,0684	0,0684		0,0684	0,0684	
Viscosidade Turbulenta (Kg/ms)	0,4649	0,0430		0,7603	0,2032	
Viscosidade Efetiva (Kg/ms)	0,5333	0,1114	+	0,8287	0,2716	
Dissipação Turbulenta (m²/s³)	6,7345	1,3 . 105	-	24,777	0,4720	-
Freqüência Turbulenta (1/s)	437,40	0,6189		838,98	115,80	
Energia Cinética Turb. (m²/s²)	0,1901	0,0002	-	0,3541	0,0425	
HIDROGÊNIO						
Fração Volumétrica	0,9583	0.0002		0,9839	1,0 . 10 ⁻¹⁵	
Fluidodinâmica						
Velocidade	1,3290	0,0007		2,1213	0,0052	
Velocidade u (m/s)	1,1783	-1,2092		2,0707	-1,9769	
Velocidade v (m/s)	1,2423	-1,2172		2,0710	-1,9865	
Velocidade w (m/s)	0,4279	-0,7889		1,4442	-1,3299	
Propriedades						
Dissipação Turbulenta (m²/s³)	0,0020	0,0002		0,0032	8,7 . 10 ⁻⁴	

Tabela 5.5 – Resultados da fluidodinâmica de HCC com 800 iterações no CFX 5.5.1 do hidrocarboneto e hidrogênio calculados nos domínios do tanque e agitador.



Figura 5.2 – Perfil de velocidades do hidrocarboneto em m/s da fluidodinâmica de HCC realizada no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581.



Figura 5.3 – Perfil de velocidades do hidrogênio em m/s da fluidodinâmica de HCC realizada no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581.

5.5 Simulação da cinética química de HCC

A simulação da cinética química (transiente) utilizou de 1,2 - 1,4 Gb de memória RAM, e os nossos casos testados consumiram 8,5 - 9,5 minutos de processamento por iteração. Inicialmente, esse transiente foi efetuado com objetivo de explorar o comportamento das variáveis, "time step", coeficiente de iterações e nº máximo de iterações por "time step" quanto à convergência, precisão dos cálculos e tempo de CPU.

Nos testes, verificamos que as simulações transientes com cinética similar ao do HCC, não podem ser processadas diretamente na sua configuração original devido à limitação dos microcomputadores.

Por falta de conhecimento e implicações numéricas do problema, a solução só foi obtida após tentativas variadas. Para um melhor entendimento, descrevemos a seqüência desse histórico separada em três casos até a sua finalização:

5.5.1 Transiente convencional

Simulação da cinética conservando as condições de referência, ou seja, tomando o tempo de reação de 3.600 segundos e "time step" de 10⁻² segundos. Esta simulação é inviável devido o tempo de CPU estar estimado em mais de 6,26 anos. Detalhes estão no Capítulo 6 - Discussão.

5.5.2 Sem as equações de Navier Stokes e turbulência

Simulação da cinética retirando do programa as equações de Navier Stokes e turbulência, alimentando o campo de velocidades e turbulências com valores do

estacionário, ou seja, mantendo os campos "estáticos" durante o andamento da reação. No CFX 5.5.1 o presente caso apresentou erro de "setup" e não pôde ser implementado. No CFX 5.6, fazendo uso do laboratório da ESSS/Florianópolis (SC) e cálculo com base em uma iteração, a previsão é de 187,5 dias de CPU. Novamente, entendemos como inviável a simulação.

5.5.3 Transiente com análise de sensitividade paramétrica

A nossa proposta de simulação transiente é um procedimento prático que pode ser aplicado quando o tempo real da reação extrapola a capacidade da CPU impedindo a solução computacional.

Em outra palavras, é a simulação da cinética impondo uma redução no tempo de reação através das constantes da taxa de reação e equação de transporte de massa pelo fator α_{fator} , de forma que a redução do tempo original de 3.600 s, atenda a restrição computacional sem prejudicar os resultados. No Capítulo 4 - Modelagem e Simulação, apresentamos os fundamentos e no Capítulo 6 – Discussão, está a análise de sensitividade do procedimento.

Nesta simulação transiente, sem dúvida, o maior ganho do procedimento proposto está no tempo computacional, pois é possível reduzir meses ou anos de CPU em algo menor que 1,0 dia de processamento, sem afetar a rotina de cálculo devido às modificações aplicadas no modelo.

Uma outra dificuldade semelhante conhecida nos processos químicos, incluindo HCC, é um "solver" para tratar os fenômenos de turbulência com rigor e precisão. Nesse sentido, acreditamos que breve teremos uma nova geração de softwares juntamente com o aumento da capacidade das CPU's formando uma combinação

capaz de fornecer a solução desejada tanto aos problemas de transiente quanto aos de turbulência, para a cinética de HCC.

Verificamos também, que o melhor efeito para a convergência do transiente é pela redução do "time step", apesar da elevação do tempo de processamento na mesma proporção da sua redução. Na nossa investigação, ficou determinado que o "time step" para garantir a convergência da simulação deve estar no intervalo $[7,5 \times 10^{-5}; 1,0 \times 10^{-2}]$ s, e à medida que distanciamos desse intervalo aumenta a possibilidade da simulação não se completar.

As outras variáveis como coeficiente de iteração, dupla precisão e coeficiente de relaxação, penalizam a memória RAM e o tempo de processamento, com pouco efeito nos resultados. Prova disso, é que a dupla precisão teve a memória RAM elevada para 1,8 Gb e o tempo de iteração para 13,4 minutos, e sem vantagens na convergência. Ainda nesse aspecto, a alternativa de aumentar o número de iterações por "time step" muitas vezes é perdulária.

Com base nessas considerações, dimensionamos as simulações transientes, observando o intervalo de "time step" e obrigando que o tempo de processamento ocupe de 15 a 24 horas de CPU com 100 a 150 iterações e uma iteração por "time step".

Ficou patente com esta simulação transiente, que dentro do intervalo válido de "time step" temos um elevado "grau de liberdade" para reduzir o tempo de reação através do coeficiente α_{fator} . Isto é, podemos reduzir o tempo até a um limite que atenda as restrições computacionais, sem prejuízos nos resultados. Realizamos inúmeras simulações com tempos de processamento entre 1,0 a 4,0 dias, bem menor que 6,26 anos e todas convergiram normalmente. Por não fazer parte do escopo e a necessidade de uma dedicação indisponível, não foi investigado métodos ou critérios para determinação do "time step ótimo" com profundidade. A literatura consultada recomenda um procedimento baseado na técnica de "tentativa e erro", o que parece simples, mas poderá ser muito oneroso, considerando o tempo computacional de um transiente.

Entendemos que o nosso "time step" aplicado nos cálculos requer um "ajuste fino" para cálculos mais acurados, por conta disso, alguns valores de resíduo RMS ficaram um pouco acima de 10⁻⁴ (vide Figuras AP I.3 e I.4 apresentadas no apêndice). Mesmo assim, a nossa proposta de simulação transiente alcançou resultados satisfatórios, conforme apresentados nas Tabelas 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9, com rendimentos de hidrocarbonetos e conversão com desvios menores que 0,7 % quando comparados com os ensaios experimentais.

As Tabelas 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 de HCC apresentadas a seguir são referentes aos casos abaixo, conforme critério citado na Seção 4.3.3:

- Caso A são simulações com o termo cinético k, modificado.
- Caso B são simulações com o termo cinético e difusivo
 k, e D₄ modificados.

A enumeração de "1" a "4" das referidas tabelas representa o tempo de reação ("aparente") dos respectivos casos.

As Figuras 5.4 e 5.5, ilustram a distribuição no interior do reator das frações mássicas dos pseudocomponentes gasolina, diesel, gasóleo e resíduo de vácuo, obtidas pela nossa simulação de HCC do reator Parr série 4581 no CFX 5.5.1.

Finalizando, nas simulações transientes ao contrário da estacionária, todas as caixas de dados do CFX 5.5.1 relativas às condições iniciais devem ser preenchidas obrigatoriamente, pois são elas que determinam a solução final do problema. Conseqüentemente, da mesma forma que comentamos na seção de simulação estacionária, a convergência deixa de ser "automática" e se torna crítica.

	Experimental	CASO 1A	CASO 1B
Tempo de Reação (s)	3.600	0,0075	0,0075
Time Step (s)		0,000075	0,000075
Tempo de Reação/Time Step		100	100
Número de Iterações		1	^
Tempo de CPU		14h:12m:15s	16h:0m:15s
Conversão (%)	75,0	76,06	74,82
Frações Mássicas			
Nafta			
Taxa de Reação (Kg/m³s)		16258,00533	16258,00533
Máximo		0,1886	0,1784
Médio	0,172	0,1757	0,1721
Minimo		0,0915	0,1471
Diesel			
Taxa de Reação (Kg/m³s)		27884,36961	27884,36961
Máximo		0,4136	0,3923
Médio	0,386	0,3913	0,3837
Minimo		0,2552	0,3544
Gasóleo			
Taxa de Reação (Kg/m³s)		13138,73687	13138,73687
Máximo		0,2742	0,2606
Médio	0,262	0,2637	0,2604
Minimo		0,1996	0,2601
Resíduo de Vácuo			
Máximo		0,4390	0,2285
Médio	0,180	0,1593	0,1739
Mínimo		0,1136	0,1590

Tabela 5.6 – Resultados da cinética de HCC no CFX 5.5.1 dos casos 01 A/B contendo as frações mássicas e conversão do hidrocarboneto com os valores experimentais.

	Experimental	CASO 2A	CASO 2B
Tempo de Reação (s)	3.600	0,045	0,045
Time Step (s)		0,00015	0,00015
Tempo de Reação/Time Step		150	150
Número de Iterações		1	1
Tempo de CPU		23h:29m:48s	23h:41m:23s
Conversão (%)	75,0	75,81	74,86
Frações Mássicas			
Nafta			
Taxa de Reação (Kg/m ³ s)		2709,66756	2709,66756
Máximo		0,1838	0,1784
Médio	0,172	0,1743	0,1723
Minimo		0,1014	0,1468
Diesel			
Taxa de Reação (Kg/m³s)		4647,39493	4647,39493
Máximo		0,4063	0,3930
Médio	0,386	0,3900	0,3847
Mínimo		0,2650	0,3553
Gasóleo			
Taxa de Reação (Kg/m ³ s)		2189,78948	2189,78948
Máximo		0,2715	0,2617
Médio	0,262	0,2638	0,2616
Minimo		0;2050	0,2612
Residuo de Vácuo			
Máximo		0,4287	0,2367
Médio	0,180	0,1719	0,1815
Minimo		0,1384	0,1672

Tabela 5.7 – Resultados da cinética de HCC no CFX 5.5.1 dos casos 02 A/B contendo as frações mássicas e conversão do hidrocarboneto com os valores experimentais.

	Experimental	CASO 3A	CASO 3B
Tempo de Reação (s)	3.600	0,090	0,090
Time Step (s)		0,0006	0,0006
Tempo de Reação/Time Step		150	150
Número de Iterações			1
Tempo de CPU		23h:31m:26s	23h:19m:08s
Conversão (%)	75,0	75,58	74,81
Frações Mássicas			
Nafta			
Taxa de Reação (Kg/m³s)		1354,83378	1354,83378
Máximo		0,1834	0,1783
Médio	0,172	0,1736	0,1721
Minimo		0,1199	0,1471
Diesel			
Taxa de Reação (Kg/m ³ s)		2323,69747	2323,69747
Máximo		0,4055	0,3929
Médio	0,386	0,3888	0,3845
Minimo		0,2967	0,3551
Gasóleo			
Taxa de Reação (Kg/m³s)		1094,89474	1094,89474
Máximo		0,2712	0,2614
Médio	0,262	0,2633	0,2615
Minimo		0,2199	0,2611
Resíduo de Vácuo			
Máximo		0,3635	0,2366
Médio	0,180	0,1742	0,1821
Minimo		0,1399	0,1675

Tabela 5.8 – Resultados da cinética de HCC no CFX 5.5.1 dos casos 03 A/B contendo as frações mássicas e conversão do hidrocarboneto com os valores experimentais.

Mínimo

	Experimental	CASO 4A	CASO 4B
Tempo de Reação (s)	3.600	1,5	1,5
Time Step (s)		0,01	0,01
Temno de Reacão/Time Step		150	150
Número de Korneãos		1	1
Numero de nerações		23h 07m:48s	23h:28m:31s
Tempo de CPU			70.00
Conversao (%)	/5,0	/4,58	73,00
Frações Mássicas			
Nafta			
Taxa de Reação (Kg/m³s)		81,29002	81,29002
Máximo		0,2160	0,1868
Médio	0,172	0,1712	0,1667
Minimo		0,1618	0,1596
Diesel			
Taxa de Reação (Kg/m³s)		139,42184	139,4218
Máximo		0,4609	0,4002
Médio	0,386	0,3840	0,3759
Minimo		0,3679	0,3651
Gasóleo			
Taxa de Reação (Kg/m³s)		65,69368	65,69368
Máximo		0,2967	0,2575
Médio	0,262	0,2605	0,2574
Mínimo		0,2529	0,2571
Resíduo de Vácuo			
Máximo		0,2107	0,2116
Médio	0,180	0,1842	0,1934
		0,0198	0,1489

Tabela 5.9 - Resultados da cinética de HCC no CFX 5.5.1 dos casos 04 A/B contendo as frações mássicas e conversão do hidrocarboneto com os valores experimentais.



Figura 5.4 – Distribuição das frações mássicas dos pseudocomponentes nafta e diesel, a partir da cinética de HCC realizada no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581.



Figura 5.5 – Distribuição das frações mássicas dos pseudocomponentes gasóleo e resíduo de vácuo, a partir da cinética de HCC realizada no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581.
5.5.4 isovolumes

Para o caso 3B detalhamos as frações volumétricas do hidrocarboneto e hidrogênio no intervalo de [0,0 - 1,0] em subintervalos de 0,1, conforme a Tabela 5.10, e ilustramos com a Figura 5.6 de "isovolume" o intervalo da fração volumétrica do hidrogênio entre 0,15 – 0,35 no interior do reator.

A Figura 5.5 e a Tabela 5.11 de distribuição da fração mássica dos pseudocomponentes mostram a região do agitador (domínio móvel) com concentração de resíduo de vácuo de 0,222 que é a máxima (média = 0,180). E ainda, temos nesta mesma região um alto "hold up" de hidrogênio, ou seja, uma fração volumétrica igual a 0,35, que na prática também é máxima.



Figura 5.6 – Isovolume da fração volumétrica do hidrogênio, ilustrando o alto "hold up" existente na região do agitador (domínio móvel).

Fração	Hidrogênio %	Hidrogênio %	Hidrocarboneto%	Hidrocarboneto%
Volumétrica	Agitador	Tanque	Agitador	Tanque
0,0 - 0,1	0,49	0,00	0,01	0,00
0,1 - 0,2	9,66	1,32	0,00	0,00
0,2 - 0,3	73,46	98,67	0,12	0,00
0,3 - 0,4	10,73	0,00	0,47	0,00
0,4 - 0,5	3,56	0,00	1,47	0,00
0,5 - 0,6	1,47	0,00	3,56	0,00
0,6 - 0,7	0,47	0,00	10,74	0,00
0,7 - 0,8	0,12	0,00	73,48	88,19
0,8 - 0,9	0,00	0,00	9,66	11,81
0,9 -1,0	0,03	0,00	0,49	0,00

Tabela 5.10 – Distribuição percentual da fração volumétrica do caso 03B do fluido hidrogênio e hidrocarboneto nos domínios agitador e tanque.

Estes resultados são conseqüências do gradiente de pressão imposto pelo movimento das pás e perfil de velocidades do reator, somadas com as propriedades físico-químicas dos pseudocomponentes. E assim, as concentrações máximas dos reagentes na região do agitador são condições ótimas para a reação.

A distribuição de pressão ilustrada na Figura 5.1 dá uma melhor compreensão dos resultados *fluidodinâmicos e cinéticos* da nossa simulação, e ainda, revela que o reator tem boa performance de mistura dos pseudocomponentes, condições de manter o "hold up" requerido de hidrogênio e agitação de catalisador para evitar a deposição e formação de coque da reação de HCC.

0,4 - 0,5

0,00

2,07

0,00

		St. 16-161						
Fração	Nana %	Natta %	Diesel %	Diesel%	Gasoleo%	Gasoleo%	RV %	R V %
Massica	Agitador	Tanque	Agitador	Tanque	Agitador	Tanque	Agitador	Тапque
0,0 - 0,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
0,1 - 0,2	100,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	24,86	84,78
0,2 - 0,3	0,00	0,00	8,93	0,00	100,00	100,00	56,05	14,92
0,3 - 0,4	0,00	0,00	89,00	59,49	0,00	0,00	15,94	0,30

0,00

0,00

3,13

0,00

40,51

Tabela
5.11
Distribuição
percentual
das
frações
mássicas
do
caso
03B
dos

pseudocomponentes do hidrocarboneto nos domínios agitador e tanque.

</t

6 DISCUSSÃO

6.1 Geral

A modelagem do processo de HCC no CFX 5.5.1 é bastante complexa, tanto para obter as propriedades como definir os modelos de multicomponentes, multifásicos e cinéticas de reação. Existem ainda as dificuldades computacionais devido a métodos numéricos e capacidade de processamento. A aplicação não trivial do software requer dos usuários bons conhecimentos de geometria, matemática avançada, equações de transporte e continuidade, regimes de escoamento, técnicas computacionais entre outros. Nesse sentido, o nosso trabalho é um trabalho pioneiro que poderá ser aprofundado com mais pesquisas, e esperamos que as implantações já realizadas facilitem os futuros pesquisadores.

- Geometria reproduzindo os detalhes das singularidades existentes no reator e agitador do ensaio laboratorial, vide Figura 6.1.
- Domínio e subdomínio formando um conjunto de bloco estático e móvel ligados por uma interface.
- Fluido de pseudocomponentes com propriedades ajustadas para as condições da reação, com base nas literaturas aplicadas ao petróleo.
- Multifásico formado por hidrocarboneto e hidrogênio (líquido + gás), baseado em modelos que espelhe os fenômenos existentes entre o hidrogênio gasoso e catalisador sólido na reação.

- Modelos fluidodinâmicos previamente analisados com dados experimentais, propriedades dos componentes e correlação de parâmetros (nº de Reynolds, tamanho de bolhas, velocidades cartesianas, frações mássicas, processo isotérmico, forças de arraste, etc), garantindo consistência e confiabilidade à simulação.
- O modelo da cinética de reação foi baseado em experimentos realizados por especialistas no assunto.
- A cinética de HCC foi representada pelo termo "source" como um subdomínio do fluido para os cortes comerciais dos pseudocomponentes.

Para facilitar a apresentação, estamos dividindo a discussão em duas partes:

6.2 Aspectos do regime estacionário

A simulação do regime estacionário teve como foco a obtenção de dados fluidodinâmicos do processo de HCC, ou seja, perfil de velocidades do hidrogênio e hidrocarboneto, de pressão e propriedades da turbulência, baseado nos experimentos.

6.2.1 Sólido "B-rep"

A geometria somente se consolida no CFX 5.5.1 com a criação do sólido "B-Rep" com "gaps" e "edges" dentro dos níveis tolerados, mas nem sempre as técnicas conhecidas enquadram esses pontos. À medida que aumenta a complexidade com detalhes e singularidades, o problema se torna mais suscetíveis a "gaps" e

"edges" dificultando o fechamento do "B-Rep". Na nossa modelagem, o sólido "B-Rep" tem grande "identidade" com o reator experimental Parr série 4581, inclusive não partilhando de simetrias ou simplificações que afetam as condições de contorno e distorcem a fluidodinâmica.

Ao contrário do nosso princípio de construção, é comum no CFX representar equipamentos sofisticados com geometrias elementares, ou fracionar sólidos partilhando de simetrias, mesmo prejudicando as condições de contorno ou a integridade do conjunto, para adequar as limitações computacionais. Nós entendemos que esta prática deve ser evitada ao máximo, e quando aplicada assegurar-se da sua consistência.



Figura 6.1 – Detalhe do agitador com o perfil de pressão em Pa da fluidodinâmica de HCC no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581 (descontada a pressão de referência).

6.2.2 Malha e domínio

O reator é formado por um conjunto de dois domínios (tanque e agitador) com uma interface de comunicação. Neste dimensionamento tivemos uma grande preocupação com a densidade da malha de forma a não sobrecarregar com os elementos de volume o solver, mas também, manter um número suficiente de nós que permita boa precisão nos resultados. Para atender os itens de construção e sabendo que o sentido da transmissão do fluxo é do agitador para o tanque, refinamos a densidade da malha do agitador com 273.654 elementos por litro, enquanto que a densidade do tanque é de 23.232 elementos por litro. Mesmo dimensionando uma densidade quase 12 vezes maior no agitador, conforme a configuração apresentada na Figura 6.2, os dados estatísticos do CFX 5.5.1 revelam para alguns parâmetros da simulação no tanque uma menor necessidade de elementos, enquanto que, para o agitador praticamente todos os elementos dimensionados foram utilizados pelo "multi-grid".



Figura 6.2 – Configuração da malha com geometria tetraédrica do reator Parr série 4581 com 559.561 elementos no domínio agitador e 427.130 elementos no domínio tanque, totalizando 986.691 elementos no conjunto.

6.2.3 Biblioteca de propriedades

A severidade do processo de HCC dificulta a obtenção das propriedades físicoquímicas dos componentes do hidrocarboneto. As literaturas usuais e mesmo as específicas de petróleo não apresentam tais propriedades nas condições da reação.

Uma das grandes dificuldades é a viscosidade, que pela norma ASTM a temperatura limite para análise deve ser 28 °C menor que o ponto de fulgor e esta propriedade não é aditiva em nenhuma base. Outro exemplo é a tensão superficial, uma propriedade ligada à formação de espuma, emulsão e muito sensível às variações do meio, entretanto, bastante difícil de medição. Para o nosso uso, a nafta, diesel, gasóleo e resíduo de vácuo foram aproximadas, segundo as correlações de Pedersen, Fredenslund e Thomassen (1990).

6.2.4 Modelo multifásico

O nosso sistema multifásico é representado por uma fase de hidrogênio gasoso disperso no hidrocarboneto líquido através do modelo "bubble cup", observando o balanço material dos componentes envolvidos no processo de HCC, conforme os ensaios laboratoriais.

O modelo multifásico formado por uma fase contínua de hidrogênio e hidrocarboneto gasosos, em contato com outra fase, de hidrogênio disperso no hidrocarboneto líquido, e as duas fases separadas por uma superfície livre foi tentado com o comando "step", "degassing" e "open". Entretanto, nenhuma dessas opções correspondeu a nossa expectativa e foram abandonados. A rigor, não é possível representar este modelo na sua plenitude no CFX 5.5.1, mas, de acordo com os licenciadores está sendo configurado na nova versão CFX 5.7.

6.3 Aspectos do regime transiente

Cabe esclarecer que na cinética de HCC não há esgotamento de nenhum reagente até o término da reação, por isso, a simulação tem que ser obrigatoriamente um problema transiente de valor inicial composto por sucessivos problemas de valor de contorno, pois, as frações mássicas dos componentes calculadas no estacionário são caracterizadas por não ocorrer mais variações com o tempo, devido esgotamento de um dos reagentes.

Hidrocarboneto Velocity	VELOCIDADE -	HIDROCARBONETO	
Q.97			
10.87	CIER REACTION		
0.75	States and a second		
0.65			
0.54			
0,43	Contraction of the second		
0.32	Contract -		
2: C: 22			
- 0.11	Sector Sector		
		weekstering and the	
		end and the second second	
		and the second second second second second second second second second second second second second second second	
			CFX

Figura 6.3 – Vista tridimensional da velocidade do hidrocarboneto em m/s da fluidodinâmica no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581.

6.3.1 Termo "source"

A nossa cinética de HCC no CFX 5.5.1 está baseada no termo "source" apresentado no Capítulo 4 - Modelagem e Simulação. Este comando tem a facilidade de representar as cinéticas, aceitando as constantes da taxa de reação obtidas pelo método da busca direta, sem necessidade de técnicas específicas de ajuste de curvas como, mínimos quadrados, critério Box & Draper, "simulated annealing", Newton, entre outros na obtenção dos parâmetros da reação. No presente trabalho conseguimos resultados muito próximos dos ensaios experimentais o que corrobora o método proposto, e ainda, acreditamos que este procedimento tem potencial para tratar esquemas com reações intermediárias, de maior ordem e cinéticas complexas sem soluções analíticas.

6.3.2 Tempo de CPU

O tempo de CPU dos atuais processadores é crítico, pois, apesar de um lado termos microcomputadores de alta velocidade e capacidade, do outro, os problemas de fluidodinâmica não são menores. No nosso exemplo, a cinética é de 3.600 s e devemos levar em conta que o "time step" deve estar entre 7,5 . 10^{-5} e 1,0 . 10^{-2} s para convergir o problema. Nesta estimativa não estamos considerando os coeficientes de iteração para refinar os resultados.

A partir do exposto e sabendo que o tempo de processamento é de 8,5 - 9,5 min. por iteração, o transiente baseado nas condições iniciais e "time step" de 10⁻² s irá consumir no mínimo 6,26 anos para alcançar a convergência, conforme o cálculo apresentado abaixo:

Tempo total da reação = 3.600 s

Time step = 10^{-2} s (valor extremo mais conservativo)

Número de iterações por time step = 1 (mínimo requerido) Tempo por iteração = 9,15 minutos (valor típico) Tempo Total de CPU = (3.600 / 0,01) . 1,0 . 9,15 = 6,26 anos (6-1)

Este tempo total de CPU previsto foi calculado considerando apenas uma iteração por "time step", por isso, alertamos que há possibilidade do tempo ser ainda maior, caso seja realizado com um número maior de iterações por "time step", em busca de resultados mais refinados. Independente disso, entendemos que esta simulação é inviável e deve ser abandonada apenas por consumir 6,26 anos de CPU.

6.3.3 Equações de Navier Stokes e de turbulência

Diante da inviabilidade computacional, a nossa tentativa foi considerar que o estacionário da fluidodinâmica é atingido logo no início, e a partir desse instante permanece sem alterações com a cinética que é demorada (3600 s). Desta forma, obtemos primeiro a convergência da fluidodinâmica (estacionário) e depois sem as equações de Navier Stokes a convergência da cinética (transiente), pressupondo um grande ganho no tempo computacional. Não foi possível implementar este caso por problemas no "setup" entre o estacionário e o transiente, ou seja, as equações de Navier Stokes são imprescindíveis nos sistemas multifásico e multicomponentes no solver do CFX 5.5.1 para alimentar os cálculos do subdomínio "source".

Verificamos mais tarde que este procedimento é possível no CFX 5.6, entretanto o tempo computacional, que obviamente depende da capacidade do computador e do tamanho da simulação, no caso foi de 8,5 % do programa completo, ou seja, 45 segundos. E assim, estima se que passaria a consumir 187,5 dias, porém, continua inviável ao nosso ver.

6.3.4 Transiente com análise de sensitividade paramétrica

A motivação deste procedimento foi citada no Capítulo 4 - Modelagem e simulação. Nesta seção faremos a discussão baseada nos resultados de quatro casos (*Caso A = cinéticos e Caso B = difusivos*) desdobrados em oito simulações apresentados no Capítulo 5 - Resultados e análise de sensitividade do termo advectivo para validação desse "transiente" como método de cálculo da cinética de HCC para o esquema adotado. Nestas simulações, os pequenos desvios de conversão observados entre os casos, é conseqüência do "time step" ao invés do fator α_{fator} aplicado.

6.4 "Constraint equation"

Calculamos os produtos (nafta, diesel e gasóleo) pelo comando "transport equation" e o reagente (resíduo de vácuo) pelo comando "constraint equation", como determina o CFX 5.5.1. Em geral, na forma como se obtém os parâmetros da cinética, há uma polarização de erros dos produtos com um só sinal, sem a compensação entre eles, ou seja, normalmente, são todos positivos ou negativos.

O maior agravante do método é em relação ao reagente, no caso o resíduo de vácuo calculado pelo comando "constraint equation", pois todos os erros dos produtos, sejam positivos ou negativos, incide sobre este único componente. Além de que, por ser um reagente a sua fração mássica final é menor que a inicial, o que significa que o seu erro é dividido por um denominador menor, desfavorecendo ainda mais numa comparação relativa calculada em percentagem.

6.5 Resultados de frações mássicas

Analisando os resultados obtidos pelos cálculos A e B, verificamos que os valores médios das frações mássicas de todos os componentes e conversões estão coerentes com os dados experimentais, excetos, a fração mássica mínima do resíduo de vácuo do caso 4A que apresenta oscilação numérica fruto da equação de transporte aplicada, e as frações mássicas do gasóleo calculadas pelo método B onde parece existir difusão numérica nos valores máximos e mínimos.



Figura 6.4 – Vista tridimensional da velocidade do hidrogênio em m/s da fluidodinâmica no CFX 5.5.1 do reator Parr série 4581.

Entretanto, entendemos que a solução que apresenta as oscilações numéricas é convergida (RMS < tolerância) e não se trata de uma solução oscilatória não convergida [Silva 1991], pois o solver do CFX 5.5.1 é considerado potente e o esquema de interpolação "upwind" no método de volumes finitos têm a propriedade de suavizar os altos gradientes por serem dissipativos, evitando coeficientes negativos e produzindo soluções fisicamente coerentes.

Do ponto de vista matemático realizamos dois tipos de simulação com o uso do procedimento transiente modificado:

- Modificando a constante da taxa de reação através do fator α_{fator} do termo cinético (Cálculo A).
- Modificando também a difusividade cinemática através do fator α_{fator} do termo difusivo (Cálculo B).

Conforme vimos no Capítulo 4 - Modelagem e simulação, a estrutura do CFX 5.5.1 não permite modificar o termo advectivo da equação de transporte através do fator α_{fator} , e assim, será o único termo sem correção e, portanto, *"contendo erro numérico"*.

A análise de sensitividade do problema revela o seguinte comportamento, para um fator α_{fator} crescente o termo advectivo será decrescente e tendendo a zero, com aumento do erro e vice-versa. Citamos também, que o termo advectivo do nosso problema terá sempre *sinal oposto* do difusivo. Particularmente, no nosso esquema, a solução analítica do termo cinético é 76,18%, obviamente a solução analítica é a conversão com o advectivo e difusivo *iguais a zero*.

Entre os casos da nossa simulação o 1B é o que apresenta menor termo advectivo por ter o maior fator α_{fator} , cuja conversão é 74,82%. Assim, podemos assumir que a diferença (74,82% – 76,18%) = -1,36%, é em grande parte devida ao termo difusivo. Como o sinal do termo advectivo é oposto do difusivo, a conversão final estará entre os limites:

A média dos limites resultou numa conversão de 75,50%, que não deve ser adotada como critério de cálculo, mas seguramente afirmado que o erro desse resultado numérico é aceitável em relação ao experimental de 75,0%.

Alguns passos da demonstração foram facilitados pela solução analítica, mas esta demonstração independe da mesma e poderá ser efetuada somente com as soluções numéricas.

6.6 Análise de softwares

Quando falamos em modelagem e simulação, um dos aspectos de maior relevância é o software envolvido. Pois, o software juntamente com os conhecimentos de engenharia do usuário é que vai determinar a qualidade dos resultados.

Entretanto, nas pesquisas de HCC esta tônica nem sempre está presente. Temos visto trabalhos envolvendo fenômenos muito mais complexos que a "rotina" permite configurar, conseqüentemente, prejudicando a confiabilidade e tornando impróprio o uso dos seus resultados em fins industriais.

Já dissemos em outros momentos que a nossa modelagem e simulação está baseada no software CFX 5.5.1 da AEA Technology plc., e fizemos a apresentação dos seus recursos no Anexo I – Software CFX.

Sabemos que o seu uso não é trivial e que tem um elevado custo de licenciamento. Mas, na nossa concepção, a cinética de HCC pela sua complexidade é um processo típico para ser desenvolvido num software científico tipo CFX ou similar com tradição no mercado.

Tabela 6.1 – Alguns parâmetros para analogia do software científico CFX 5.5.1 e rotina de configuração própria, com as respectivas diferenças de recursos e desempenho num problema de engenharia.

PARÂMETRO INDICADOR	CFX 5.5.1 – HCC	Rotina Propria
Resultado	Tridimensional	Bidimensional
Ocupação / memória	1,4 Gb	< 50 Mb
Discretização	180 mil nós	< 150 pontos
Solver	Robusto com otimização da confiabilidade e tempo de CPU	Solução de sistemas lineares com limitação de equações
Sistema de equações	Navier Stokes	Normalmente com simplificações
Turbulência	Vários modelos	k-s
Malha	Inúmeras opções e facilidades	Sem opções e facilidades
Domínio	Móvel e estático com subdomínios	Um só bloco
Convergência	Técnicas especiais	Básicas

Os recursos dos softwares científicos em termos de solver, malhas, discretização, modelos matemáticos, rotinas de cálculo, convergência, estrutura, construção são mais robustos e fazem deles uma ferramenta profissional que dificilmente poderão ser reproduzidos com a mesma performance por uma "rotina caseira". Por isso,

acreditamos que a melhor política para a modelagem e simulação de HCC é aprimorando o uso dos softwares científicos já disponíveis comercialmente e não com a sua reinvenção.

Os resultados e figuras apresentadas no presente trabalho comprovam esta superioridade. Selecionamos, as Figuras 6.3 e 6.4, onde são ilustradas a vista tridimensional, respectivamente, das velocidades do hidrocarboneto e hidrogênio em m/s do reator Parr série 4581, e demais aspectos dessa fluidodinâmica com legenda em escala.

E ainda, na Tabela 6.1, apresentamos com base na nossa experiência e publicações existentes, alguns aspectos entre os dois tipos de softwares aqui discutidos, procurando enfatizar as diferenças de recursos e desempenho, para que os aspectos aqui discutidos contribuam para a escolha de softwares dos futuros trabalhos de modelagem e simulação de HCC.

7 CONCLUSÃO

As informações acerca da fluidodinâmica e cinética nas condições de reação são de grande importância para a tecnologia de HCC, pois é uma tecnologia em desenvolvimento com cinética e escoamento dos mais complexos, e ainda sem o domínio pleno do seu processo, e neste aspecto as simulações computacionais poderão contribuir de forma relevante. Na verdade, apenas com os ensaios convencionais não temos os dados dos fenômenos de cinética, formação de coque, separação do catalisador, escoamento dos fluidos, comportamento das fases, dispersão do hidrogênio e outros, para uso imediato nos cálculos de rendimentos dos produtos, consumo de energia, condições operacionais, tempo de processamento, enfim, na elaboração de um projeto industrial. E, neste aspecto, o conteúdo do presente trabalho poderá ter um valioso aproveitamento no projeto de HCC.

Apenas para completar este pensamento, descrevemos três pontos de reflexão para mostrar a importância da modelagem e simulação nos processos químicos:

- Que tratamento deve receber os parâmetros e quais são os ensaios requeridos para *"transformar"* o reator piloto em uma unidade industrial com controle contínuo e automatizado?
- Quais são os aspectos da distribuição do catalisador considerando as características físicas e fluidodinâmicas para assegurar desempenho da reação, evitar precipitação nos equipamentos e garantir separação na recuperação?

 Que medidas são necessárias no reator industrial para que os valores das condições experimentais de temperatura, pressão, e outras variáveis da reação possam ser reproduzidas, assegurando a conversão teórica?

Além do apresentado, obviamente, há inúmeros outros exemplos de facilidades que a modelagem e simulação possam proporcionar num projeto industrial.

De uma forma genérica o processo de HCC de resíduo de vácuo é resultado da dinâmica de vários fenômenos físicos e químicos que ocorrem de forma imprevisível em regime turbulento dentro de um sistema trifásico formado por catalisador, hidrocarboneto e hidrogênio, e grande parte do seu comportamento não se repete e nem pode ser produzido por ensaios com o nível de precisão desejado pelo projeto. Na engenharia esses fenômenos são conhecidos como "*não determinísticos*" e tratados com modelos matemáticos e estatísticos em combinação com as leis ditadas pela física.

É com este espírito que foi desenvolvido o presente trabalho de modelagem e simulação do reator Parr série 4581 para o processo de HCC de resíduo de vácuo do petróleo Marlin, cujo conteúdo apresentamos nos capítulos passados e agora citamos as principais conclusões:

- Consideramos o software CFX 5.5.1 bastante robusto e versátil na sua estrutura. Na nossa simulação respondeu com um tempo de processamento bastante satisfatório, isto é, de 9,15 a 9,40 minutos um arquivo de 1,4 Gb de memória RAM.
- O software CFX 5.5.1 tem grande facilidade para ser aplicado em processos da indústria de petróleo. A modificação que realizamos no transiente com os termos cinéticos e difusivos na equação de Navier Stokes

comprova a sua flexibilidade para obter um processamento mais otimizado da CPU.

Os resultados numéricos são confiáveis e satisfatórios. Na nossa simulação, os resultados da *fluidodinâmica* foram os esperados e qualitativamente coerentes com as recomendações experimentais de pesquisadores com estudo específico de "hold up" de hidrogênio e velocidades para dispersão do catalisador. Quanto à *cinética* de HCC, os desvios são menores que 0,7 % para a conversão de destilados de hidrocarboneto em relação aos nossos dados experimentais.

Para nós, este trabalho deve ser prosseguido e mais respostas para os fenômenos de fluidodinâmica e cinética através das simulações computacionais são um desafio, que esperamos concretizar com pesquisas de propriedades, modelos de multicomponentes e multifásicos, ajustes na cinética, e ainda pela própria evolução dos softwares.

Sem dúvida, esse envolvimento é um estudo complexo necessitando de estrutura e prazo maior, oportuno para ser desenvolvido em um doutorado.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Apesar do estágio avançado em que se encontra a pesquisa de HCC em alguns países do mundo e muitos recursos de investimentos realizados no assunto, ainda há um enorme espaço a ser explorado para esta tecnologia na área de modelagem, principalmente por que os softwares e suas simulações são complexos e de domínio restrito.

Com base nisso, acreditamos ter relevante aproveitamento futuros trabalhos de modelagem e simulação com os seguintes escopos:

- As aproximações e os ajustes de propriedades estão baseados nas correlações de Pedersen, Fredenslund e Thomassen (1990). Sabendo que as propriedades físico-químicas nas condições de severidade do HCC não estão disponíveis na literatura e são determinantes nos resultados da simulação, é interessante testar esta mesma simulação com outras correlações e formas de caracterizar as propriedades dos fluidos envolvidos.
- O modelo multifásico do CFX 5.5.1 ainda requer melhorias, e por isso, os modelos de superfície livre formada por uma fase gasosa e contínua de hidrogênio com hidrocarboneto e outra fase líquida de hidrogênio disperso no hidrocarboneto é uma opção de implantação que poderá ser posta em prática a partir das próximas versões do CFX.
- Um sistema trifásico real composto por hidrogênio gasoso + hidrocarboneto líquido + catalisador sólido nos moldes citados no item anterior, acoplado a um modelo próprio de turbulência, é uma simulação de grande importância.

Seus resultados de fluidodinâmica poderiam subsidiar e otimizar o comportamento do catalisador na cinética e no escoamento, e servir de base para um dimensionamento industrial.

- Uma das grandes abstrações para o "scale up" do reator de HCC com tecnologia SPH é a determinação dos coeficientes de transferência de calor entre o hidrocarboneto e a superfície do catalisador num reator industrial. Um projeto de modelagem e simulação para determinar os coeficientes e a temperatura ótima beneficiaria a reação com menor tempo espacial e formação de coque.
- Muitos dos modelos multifásicos em desenvolvimento poderiam ser também aproveitados nos momentos próprios para simulações do fluido hidrogênio em termos de transferência de massa entre fases e seu consumo.
- A nossa cinética e reator estão baseados na tecnologia SPH usando um modelo com três reações paralelas térmicas e catalíticas. A título de comparação, poderiam ser testadas tecnologias com cinéticas e reatores diferentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, M. M.; CRYNES, B. L. Adv. Chem. Ser., ACS Washington D.C., 179, p. 175, 1979.

ALMEIDA, R. M. Cinética das Reações de Hidroconversão de Resíduo de Vácuo do Petróleo Marlim. Faculdade de Engenharia Química, **Unicamp**, 2000. Tese de doutorado.

ASAOKA, S.; NAKATA, Y.; SHIROTO, Y.; TAKEUCHI, C. Asphaltene Cracking in Catalytic Hydrotreatment of Heavy Oil, Preprint ACS Atlanta Meeting, 3, 1981.

AULUND, L. Oil and Gas J., Sept. 11, p. 79, 1972.

BARBOSA, P. F. S. Viscosidade de Líquidos. **Boletim Técnico da Petrobrás**, v.28, n.3, p.193-199, Jul-Set 1985.

BEARDEN, R.; ALDRIDGE, C. L. Energ. Processo., 1, p. 44, 1981.

BERET, S.; REYNOLDS, J. G. Am. Chem. Soc., Prep., Div. Petrol. Chem., 30, p. 664, 1985.

BERTODANO, M. Lopez; LAHEY, R. T.; JONES, O. C. Development of a k- ϵ model for bubbly two phase flow, Trans. ASME J. Fluids Eng. 116, p. 128, 1994.

BERTODANO, M. Lopez; LAHEY, R. T.; JONES, O. C. Phase Distribution in Bubble Two Phase Flow in Vertical Ducts, Int. J. Multiphase Flow, 20, p. 805, 1994.

BUNGER, J. W. Am. Chem. Soc., Prep., Div. Petrol. Chem., 30, p. 658, 1985.

CHERVENAK, M. C.; JOHNSON, C. A.; SCHUMAN, S.C. Petrol. Refiner, 39, 151, 1960.

COUDER, Y.; CHOMAZ, J. M.; RABAUD, M. On the Hydrodynamics of Soap Films, Physica D 37, p. 384, 1989.

DAUTZENBERG, F. M.; GEORGE S. E.; OUWERKERK, C.; SIE, S. T. Advances in the Catalytic Upgrading of Heavy Oils and Residues. **Catalytic Chemistry Symposium**, Salt Lake City, Utah, 1982.

DEARDORFF, J. M. A Numerical Study of Three-Dimensional Turbulent Channel Flow at Large Reynolds Number, **J. Fluid Mech.**, vol 41, p. 453, 1970.

DECKWER, W.; LOUISI, Y.; ZOUDI, A.; RALIK, M. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 13, 633 (1980).

DEFFEYES, K. S. Hubbert's Peak the Impending Wold Oil Shortage, Princeton University Press, 2001.

DELBYSHIRE, F. Am. Chem. Soc., Prep., Div. Fuel Chem., 33, p. 188, 1988.

DOUWES, C. Th.; KLINKEN, J. Van; WIJFFELS, J. B.; LANGHOUT, W. C. Van Zijll. Proc. 10th World Petrol. Congr., 175, 1979.

DRIESEN, R. P. Van; CASPERS, J. Hydrocarb. Process., 58, p. 107, 1979.

DUNSTAN, A. E.; NASH, A. W.; BROOKS, B. T.; TIZARD, H. The Science of Petroleum, Oxford University Press, 1938.

ECCLES, R. M.; GRAY, A. M.; LIVINGSTON, W. B. H-Oil: Texaco's Design for Flexibility, Paper Presented at Natl. Pet. Refiners Assoc. Annu. Meet., San Antonio, Texas, 1982.

ECCLES, R. M.; GRAY, A. M.; LIVINGSTON, W. B. Oil Gas J., 80, p. 121, 1982.

EDELMAN, A. M.; LIPUMA, C. R.; TURPIN, F. G. Proc. 10th World Petrol. Congr., 6, p. 67, 1975.

FARAH, M. A. Manual de Dados Técnicos. Petrobras 1985.

FONTES, C. A. M. Curso de Hidrorefino - Petrobras Serec, 1990.

GALBREATH, R. B.; DRIESSEN, R. P. Van. Proc. 8th Woprld Petrol. Inst., 11, p. 3, 1969.

GALIASSO, R. Further Process to upgrade Heavy Residue and Residuals Developed at Intevep, S.A., Rev Tec Intevep 10 (1), p. 47, 1990. GALIASSO, R.; GUTIERREZ, M.; CAPRIOLI, L. Hydrocracking of Heavy Oils Using na Ebullated bed Technology with Recycle of Unconverted Botton, Preprint Aiche Meeting Houston Texas, 1984.

GRACE, J. R.; WEBER, M. E. Hydrodynamics of Drops and Bubbles, in Handbook of Multiphase Systems, ed. G. Hetsroni, Hemisphere, 1982.

GRAESER, U.; NIEMANN, K. Oil Gas J., 80, p. 121, 1982.

GRUSE, W. A.; STEVENS, D. R. Chemical Technology of Petroleum, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1960.

HOFFERT, M.; et al. Advanced Technology Paths to Global Climate Stability: Energy for a Greenhouse Planet, Science Magazine, November vol. 298, pp. 981-987, 2002.

HASTINGS, K. E.; JAMES, L. C.; MOUNCE, W. R. Oil and Gas J., June 30, 73, p. 122, 1975.

HIDALGO, R.; GALIASSO, R. Efecto de la Direction del Flujo en Reacciones de Hidrotratamiento en Reactores Trifasicos, Techinical Report Int-0124, 85 Intevep SA, 1985.

HILLMER, G.; WEISMANTEL, L.; HOFMANN, H. Investigations and Modelling of Slurry Bubble Columns. **Chemical Engineering Science**, vol. 49, n° 6, pp. 837-843, 1994.

ISHII, M.; ZUBER, N. Drag Coefficient and Relative Velocity in Bubbly, Droplet or Particulate Flows, AICHE J. 25, p 843, 1979.

KONDO, T.; SATO, S.; MATSUMURA, A.; SAITO, I.; COLVALHO, A. M. de; SOUZA, W. F. de. **Am. Chem. Soc.** Div. Fuel Chem., Preprint 44, 182, 1999.

LAUNDER, B.E.; SPALDING, D. B. The Numerical Computation of Turbulent Flows. Comput. Methodos Appl. Mech. Eng., 3, 269-289, 1974.

LEPAGE, J. P. H-Oil Hyvahl Technologies Applied to Heavy Oils. In Petrobras International Seminar of Heavy Crude Oil Processing, 2002, RJ – Brasil.

LUINSTRA, E. A. Blend Viscosity by Computer, Hydrocarbon Processing, 1983.

MALISKA, C. R. Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional. Editora LTC 1995.

MAXWELL, J. B. Data Book on Hydrocarbons Aplication to Process Engineering, 1950.

MENZIES, M. A.; SILVA, A. E. Chem. Eng., 88, p. 46, 1981.

OHTSUKA, T. Catal. Rev. Sci. Eng., 16, p. 291, 1977.

PATANKAR, S. V. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere, 1983.

PEDERSEN, K. S.; FREDENSLUND, A.; THOMASSEN, P. Properties of Oils and Natural Gases, Gulf Publishing Company, Book Division, 1990.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. Perry's Chemical Engineers Handbook. 7th ed. McGraw-Hill. USA. 1997.

PINO, L. R. Z.; YEPEZ, M. M.; SAEZ, A. E. Hydrodynamics of a Semibatch Slurry Bubble Column with a Foaming Liquid, **Aiche Journal** vol. 36, Noll, p. 1758, 1990.

PINTO, J. C. S.; LAGE, P. L. Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química, **COPPE/UFRJ**, 1997.

REYNOLDS, B.; BRUYN, L. de; GUPTA, A.; BALDASSARI, M.; MUKHERE, U. 3th Generation LC-Fining. In Petrobras International Seminar of Heavy Crude Oil Processing, 2002, RJ-Brasil.

RIAZI, M. R. Prediction of Thermophysical Properties of Petroleum Fractions, The Pennsylvania State University, 1979. (Tese de Doutorado).

SAKABE, T.; YAGI, T. Hydrocarb. Process., 58, p. 103, 1979.

SATO, Y.; SEKOGUCHI, K. Liquid Velocity Distribution in Two Phase Bubble Flow, Int. J. Multiphase Flow, 2, p.79, 1975.

SATO, Y.; SADATOMI, M.; SEKOGUCHI, K. Momentum and Heat transfer in two phase flows, I and II, Int. J. Multiphase Flow, 7, p. 167, 1981.

SATTERFIELD, C. N. Am. Inst. Chem. Eng., 21, 209, 1975.

SCHUETZE, B.; HOFMANN, H. Hydrocarb. Process., 63, p. 75, 1984.

SHAANAN, S.; FERZINGER, J. H.; REYNOLDS, W. C. Numerical Simulation of Turbulence in Presence of Shear, Rep. TF-6, **D. Mech. Engineering**, Stanford University, 1975.

SIE, S. T.; DELMON, B.; FROMENT, G.F. "Catalyst Deactivation" (Eds.), Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, p. 545, 1980.

SMAGORINSKY, J. General Circulation Experiments with Primitive Equations, Mon. Weather Rev., vol 91, p. 99, 1963.

SOLARI, B. Options for Heavy Oil Upgrading, Preprint of Energy, Congress Caracas, 1995.

STAFF OGJ, Oil Gas J., p. 72, April 2 1984.

TAMM, W.; HARNSBERGER, H.; BRIDGE, A. Effects of I&EC Proc Design. & Dev., 20, p. 262, 1981.

TERNAN, M.; KRIZ, J. F.; DELMON, B.; FROMENT, G. F. "Catalyst Deactivation" (Eds.), Elsevier Scientific Publ. Co., Amsterdam, p. 283, 1980.

TERNAN, M. Can. J. Chem. Eng., 61, p. 689, 1983.

VLUGTER, J. C.; SPIJKER, P. Van't. Proc. 8th World Petrol. Congr., 4, p. 159, 1971.

WARSI, Z. U. A. Fluid Dynamics – Theoretical and Computational Approaches. CRC Press. White, Viscous Fluid Flow, Mc Graw Hill, 1991.

WELLS, J. W.; ANDERSON, R. P. Topical Report, Niper, 186, 1987.

UNICAMP BIBLIOTECA CENTRAL SEÇÃO CIRCULANTE

ANEXOS

ANEXO I -	SOFTWARE	CFX
-----------	----------	-----

- ANEXO II MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS
- ANEXO III MALHAS ESTRUTURADAS E NÃO ESTRUTURADAS

ANEXO I

SOFTWARE CFX

A modelagem e simulação da cinética de HCC no reator Parr série 4581 do resíduo de vácuo do petróleo Marlin, foi realizada no software científico CFX - versão 5.5.1 da AEA Technology plc. A seguir, apresentamos esta ferramenta de cálculo que vem ganhando importância na indústria de petróleo para solução dos problemas de engenharia, discorrendo os seus recursos, principais modelos matemáticos, desempenho, cálculo, solução, uso, aplicação, e sua facilidade computacional.

Estrutura

O CFX 5.5.1 é um programa científico para cálculo de escoamentos laminar ou turbulento, estacionário ou transiente, com ou sem transferência de calor, e é possível de ser acoplado a modelos multicomponentes, multifásicos, radiantes e particulados. Pode ser ainda aplicado em coordenadas cartesianas, cilíndricas ou esféricas, além do uso em múltiplos blocos ou malhas não estruturadas para topologia retangular. A evolução de seus recursos tem sido contínua e permanente, facilitando a aplicação para os usuários.

Módulos do CFX 5.5.1

Módulo de geometria

A geometria pode ser usada tanto para definir o cálculo do domínio como também a malha de volumes finitos. São também utilizadas para especificar alguns aspectos de topologia.

Módulo de solução

O módulo de solução resolve a representação discreta do problema. Ele recebe as informações com máxima eficiência e em diferentes tipos de computadores, vetores ou processadores paralelos. A solução deste módulo tem somente as facilidades de saída, no caso, para impressão da solução ou eliminação dos arquivos de discos.

Módulo de pós-processamento

O módulo de pós-processamento produz os principais gráficos e dados de saída. O módulo de solução escreve os resultados para os arquivos de disco que são lidos pelo módulo gráfico. Interfaces com outros blocos de pós-processamento podem ser construídos com inúmeras opções nestas estações de trabalho.

Abordagem do CFX 5.5.1

Escoamento de fluidos

Os cálculos de escoamento deste software estão baseados nas soluções das equações de Navier Stokes e suas extensões.

Transferência de calor

Escoamentos com transferência de calor são calculados com as equações de entalpia descritas pela conservação de energia. Entretanto, condições de contorno

são definidas em termos de temperatura (ou fluxo de calor). Conjugar problemas de transferência de calor com cálculos simultâneos em regiões de sólidos adjacentes também é possível.

Escoamento de misturas de fluidos

Os usuários podem utilizar equações de transporte escalar para as frações mássicas dos componentes de uma mistura fluida. É também possível modelar os efeitos de trocas sobre as frações mássicas dos componentes, por exemplo, os efeitos da densidade e do calor específico de uma mistura.

Escoamento compressível

O programa pode resolver a equação com uma entalpia constante e validar para vários números de Mach. Entretanto, para escoamentos com número de Mach maior que 5,0 isto pode ser difícil. E, para escoamentos com número de Mach menor que 0,3 por ser pouco compressível, podemos simplificar a equação de energia sem os termos cinéticos e a velocidade do som como sendo infinita. Estas aproximações permitem uma melhor convergência.

Modelos de turbulência

Em relação ao modelo turbulento, há o RNG para modelos com alto número de Reynolds e k-ɛ para baixo número de Reynolds. Grau de turbulência são avaliados no software por dois modelos, modelo diferencial de tensão de Reynolds e modelo diferencial de fluxo de Reynolds. Ambos podem ser usados para fluidos compressíveis e incompressíveis com ou sem efeito superficial.

Escoamento multifásico

Um número arbitrário de fases pode ser especificado. As fases são assumidas como um sistema contínuo de forma que cada fase ocupa uma fração de volume da célula de controle. Um campo de solução (velocidade, pressão, fração de volume, temperatura, entalpia, etc.) é também definido em cada fase. Dois modelos multifásicos são avaliados, o modelo multifluido e o modelo homogêneo.

O modelo homogêneo pode ser utilizado para escoamentos em superfícies livres e pronunciados. Estão sendo adicionados novos aspectos para o escoamento multifásico como modelos de vaporização e leito fluidizado, assim como tensão superficial e atrito algébrico.

Para transferência entre faces, as forças de arraste estão sendo estendidas para serem aplicadas nas gotas e bolhas e ainda incluir os efeitos de múltipla partícula.

Para massas virtuais, movimento de elevação, paredes lubrificadas e sistemas dispersos a força de arraste aplicada tem sido desprezadas. As correlações de transferência de calor e massa têm melhorado, incluindo a adição de modelos de vaporização com algoritmo de partição de calor na parede. Modelo de partículas de turbulência induzida também tem sido aplicado.

Coeficientes de sobre relaxação das forças que atuam no corpo e nas interfaces das fontes de massa podem ser considerados nos modelos. Altas ordens em diferentes esquemas podem também ser usados nas frações volumétricas.

Escoamento transiente

Variações no escoamento com o tempo podem ser modelados com passo de tempo fixo prescrito pelo usuário ou por um critério de passo de tempo adaptado

que automaticamente leve a convergência. Entretanto, não se deve intervir de uma forma constante no passo de tempo durante o processo transiente.

Outros aspectos

Transporte de partículas

O modelo de transporte de partículas tem sido estendido para escoamento de regime laminar não newtoniano. Transferência de calor também está implementado para fluidos com calor específico expresso por polinômios.

Turbulência

Para baixo número de Reynolds o modelo de Wilcox é aplicável. O modelo de turbulência de Sato de bolhas induzidas é recomendado para escoamento multifásico disperso.

Cinética química

O CFX especifica reações químicas de mono fase tais como,

$$\mathsf{A} + \mathsf{B} \leftrightarrow \mathsf{C} + \mathsf{D}$$

Com taxa constante na forma

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{A I-1}$$

É possível modelar as reações simultâneas, com relações estequiométricas, taxas de reação constante, calor de reação e todas as propriedades especificadas na linguagem do CFX. Existe opção para cinéticas turbulentas no programa. Também um duplo solver para espécies químicas e equações de entalpia para melhorar a convergência de problemas com reações complexas.

Condição de contorno

Condições de contorno de parede para todas as variáveis podem ser expressas como condições de contorno de mistura, isto é, a especificação de temperatura, fluxo de calor ou uma combinação dos dois. Três tipos de condições de escoamento são avaliados: entrada em que todas as variáveis são prescritas, condições de escoamento de massa em que a vazão mássica é dada e condições de pressão em que a pressão é dada.

O comando para especificar com expressão foi modificado para os diferentes tipos de condições de contorno. Assim, para entrada, intensidade de turbulência, escala de comprimento e pressão total pode ser especificada com expressões.

Facilidades

Os fluxos de contorno totais de massa e calor podem ser escritos em cada passo de tempo. Facilidades extras existem para capacitar grupo de dados serem escritos em arquivos reduzidos a passos regulares ou intervalos definidos.

Gráficos escalares estão disponíveis para valores locais ou escoamentos para o interior do fluxo de massa.

Coordenadas rotativas

Sistemas de coordenadas rotativas podem ser inseridas no programa. Em tais sistemas o ponto de referencia do corpo rotativo com velocidade angular constante é sobre o eixo fixo. Forças de coriolis e centrífugas quando aparecem na equação de momento são automaticamente adicionados como termo fonte.

Malhas não estruturadas

É possível ter interfaces dentro de um domínio de solução com malhas não estruturadas. Isto é comum quando usamos malhas transientes para dar variação entre as interfaces dos blocos. Pode ser usado, por exemplo, quando calculamos o escoamento em vasos de mistura onde parte do domínio é fixo e parte gira.

Piso

É um algoritmo de correção de pressão para melhorar a performance de cálculo de transientes reduzindo as iterações por passo de tempo.

Gráfico de linhas e pontos móveis

É possível escrever os valores das variáveis dos pontos localizados no domínio.

Estes dados podem ser lidos dentro do CFX no programa de linhas gráficas, CFX – gráfico de linhas, em que é avaliado na plataforma padrão obtido pelo CFX pré e pós processamento.

O comando de dados das linhas do gráfico pode ser usado para escrever os resíduos de cada iteração que aparece normalmente nos arquivos de saída. Ele pode também ser usado para produzir pontos móveis no monitor com os pontos de resíduos.

Definição do problema

A completa definição do problema será reconhecida após o solver receber as informações requeridas para iniciar a operação, tais como: número de volumes de controle, dimensões do problema, regimes de escoamento, propriedades físico-químicas, modelos aplicados aos fluidos, detalhes dos algoritmos e malhas, condições de contorno, perfil de escoamento e outras.

Discretização das equações

As variáveis compostas por velocidades, pressão, entalpia, densidade, energia cinética turbulenta, dissipação de energia turbulenta podem ser calculadas de uma forma fidedigna através das equações de balanço de massa, momento e energia, expressa por:

Advectivo – difusivo = fonte – perdas
São integradas em cada volume de controle, observando a lei da conservação dentro dos seus volumes. O tratamento numérico, portanto, representa os fluxos de advecção e difusão cruzando a superfície de cada volume de controle e calculadas segundo as gerações e perdas.

Decomposição do domínio

O solver do CFX 5.5.1 é capaz de resolver simultaneamente em diferentes processadores o domínio decomposto em várias geometrias através de um código següencial atribuído para efetuar em paralelo.

Existem vantagens da versão paralela quando um problema grande impossível de ser resolvido em um único processador é repartido entre os processadores disponíveis para obter a solução, e ainda quando o tempo de processamento normal é reduzido com o incremento da capacidade e memória do sistema composto em paralelo.

ANEXO II

MÉTODO DOS VOLUMES FINITOS

No início da década de 70, tinha-se o MDF (Método das diferenças finitas) com grande experiência na área de fluidos, mas sem habilidade para tratar geometrias complexas; e o MEF (Método dos elementos finitos), hábil no tratamento da geometria, mas sem ferramentas para tratar os termos convectivos presentes nas equações do movimento e adequado apenas para problemas puramente difusivos.

Os problemas que necessitavam de uma interpretação física adequada deram início às pesquisas de aprimoramento do MVF (Método dos volumes finitos), no qual as equações aproximadas são obtidas através de balanços de conservação da propriedade envolvida (massa, quantidade de movimento, entalpia, etc.) no volume elementar. A observação do caráter físico de cada termo da equação diferencial permitiu que métodos mais robustos fossem desenvolvidos. A possibilidade de associar a interpretação física com a matemática influiu de modo decisivo para que muitos dos analistas envolvidos com o MDF passassem a usar o MVF, visto que ambos eram equivalentes para uma série de problemas. Importantes desenvolvimentos foram então realizados no MVF, mas em coordenadas ortogonais e principalmente cartesianas.

O método de volumes finitos é por vezes confundido com o método das diferenças finitas pelo fato de que, em vários casos, as equações discretizadas obtidas por ambos os métodos são iguais. Entretanto, os dois métodos têm bases em formulações diferentes. Enquanto o MDF tem uma dedução puramente matemática, a partir das aproximações de derivadas usando séries de Taylor, a formulação do MVF tem base física.

Uma grande transformação, motivada pelo aparecimento de equipamentos mais velozes, processou-se na década de 70. Em meados dessa década, os sistemas coordenados ortogonais convencionais começaram a ceder espaços para os sistemas coordenados generalizados coincidentes com a fronteira do domínio, e o MVF passou a resolver problemas de fluidos em geometrias irregulares. Nos últimos 15 anos, foi espantoso o crescimento experimentado pelo MVF em coordenadas coincidentes com a fronteira. Praticamente, todos os grandes pacotes do mercado para problemas de escoamento de fluidos com transferência de calor empregam coordenadas generalizadas no âmbito do MVF.

Atualmente, um grande esforço de pesquisa está sendo dedicado ao desenvolvimento de métodos em volumes finitos, usando malhas não estruturadas semelhantes àquelas usadas em elementos finitos.

O método dos volumes finitos pode ser utilizado para resolver problemas que tenham pelo menos uma coordenada espacial, por isso, é um método desenvolvido basicamente para resolver problemas de valor de contorno. Isto não exclui a solução de determinados problemas de valor inicial que são compostos pela solução de sucessivos problemas de valor de contorno, um para cada "instante de tempo".

Assim, o método dos volumes finitos é utilizado para resolver modelos que sejam, parcial ou totalmente, de parâmetros distribuídos. Os modelos podem ser formados por equações diferenciais ordinárias ou parciais.

Em geral, na engenharia química, os modelos matemáticos são baseados nos princípios de conservação representando uma dada lei física, e preservando a

integridade das grandezas envolvidas ao longo do processo, de acordo com a equação:

ACUMULADO = ADICIONADO - REMOVIDO

E, quando apenas uma porção i da grandeza analisada está sendo considerada, escrevemos na forma:

Quando este princípio de conservação é expresso de forma matemática para uma região infinitesimal de um dado meio, obtém-se uma equação diferencial ordinária ou parcial, que é a chamada equação de conservação da grandeza envolvida e pode ser escrita para um campo escalar geral ϕ . Neste caso expandindo os termos, temos:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u\phi) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v\phi) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w\phi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma^{\phi}\frac{\partial\phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma^{\phi}\frac{\partial\phi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\Gamma^{\phi}\frac{\partial\phi}{\partial z}\right) + S^{\phi}$$

A equação A II-1 representa a conservação da massa quando S^{*} for igual a zero e ϕ =1. As equações do movimento nas três direções coordenadas são obtidas fazendo-se ϕ igual a u, v e w com o apropriado termo fonte, que, neste caso, inclui o gradiente de pressão. A equação da energia é obtida fazendo-se ϕ =T, também com o termo fonte apropriado. O Γ^{*} representa o produto da difusividade pela massa específica da propriedade transportada em consideração. Para as equações de Navier-Stokes $\Gamma^{*} = \mu$ e para a equação da energia $\Gamma^{*} = k/c_{p}$ quando o

(A II-1)

escoamento é laminar, e é igual a $\mu_{efetivo}$ e ($\Gamma^{\phi} = k/c_p$)_{efetivo}, quando o escoamento for turbulento.

Note que a equação é válida também para outros sistemas de coordenadas além do cartesiano, bastando para isto interpretar as variáveis (x, y, z) como sendo coordenadas do outro sistema, e considerando S como sendo a soma do termo de geração com todos os outros termos existentes na equação de conservação original que não se enquadram nem na forma de termos de transporte e nem na de termo de acúmulo. A forma dada pela equação de conservação é chamada de forma conservativa ou forma divergente.

A aproximação discreta de uma equação de conservação pelo método dos volumes finitos tem por objetivo dividir o domínio de cálculo em um certo número de subdomínios, nos quais a lei física de conservação seja válida, dentro de um certo grau de aproximação. Esta aproximação pode ser obtida de duas formas.

A primeira forma é a utilização da equação de conservação, na forma conservativa, no volume do subdomínio. O segundo modo é a integração da equação de conservação, na forma conservativa, no volume do subdomínio.

Evidentemente, ambos os métodos levam ao mesmo resultado, pois a equação de conservação se originou através de um balanço da propriedade em um volume finito, para a grandeza.

Usualmente, é mais fácil obter a equação aproximada através da integração da equação de conservação na forma divergente, já que muitas grandezas têm balanços bem complexos. A aproximação das grandezas utilizando os valores em pontos discretos da malha é que introduz o erro de aproximação numérica.

No método de volumes finitos em um mesmo problema, algumas das variáveis dependentes podem ser calculadas nos centros dos volumes, enquanto que outras são calculadas em pontos sobre a face. Assim, este método pode utilizar várias malhas para um mesmo problema (malhas entrelaçadas). Os termos de transporte convectivo são os responsáveis pelas maiores dificuldades numéricas na solução das equações diferenciais parciais na forma divergente. Mesmo para os problemas difusivos, são requeridos alguns cuidados para que as equações discretizadas tenham as propriedades de estabilidade e consistência do esquema numérico e, portanto, a convergência da solução numérica.

Finalizando, neste apêndice o objetivo é fazer um tratamento introdutório do método de volumes finitos aplicado ao software CFX 5.5.1. Abordagem mais profunda e completa do método é encontrado em literaturas de cálculo computacional.

Nota: Extraído das publicações do Maliska UFSC (1995) e Pinto UFRJ (1997) sobre o MVF.

ANEXO III

MALHAS ESTRUTURADAS E NÃO ESTRUTURADAS

A discretização coincidente com a fronteira não necessita ser, obrigatoriamente, obtida através de um sistema de coordenadas. Mas, se assim for feito, dizemos que a discretização resultante é estruturada, uma vez que cada volume interno tem sempre o mesmo número de vizinhos e a numeração dos mesmos tem uma seqüência natural. Este tipo de discretização apresenta uma série de vantagens para a implementação do programa computacional, pois a regra de ordenação dos elementos simplifica todas as rotinas. Além disso, e principalmente, a matriz resultante tem diagonais fixas, permitindo que métodos para matrizes com banda fixa, que são mais fáceis de implementar, possam ser aplicados.

As malhas não estruturadas são mais versáteis na discretização de domínios complexos com uso de multiblocos, e tem maior facilidade de adaptação e refinamento de malhas em regiões específicas do domínio. Apresentam, entretanto, a dificuldade da ordenação. O resultado dessa ordenação estabelece o tamanho das bandas da matriz. A variação no tamanho da banda da matriz impossibilita a aplicação de muitos métodos de solução de sistemas lineares. Além da banda variável, o número de vizinhos varia de volume para volume. Por outro lado, com essas malhas, crescem em complexidade os algoritmos para a solução das equações discretizadas.

Existem, portanto, vantagens e desvantagens em cada uma das discretizações. Logicamente, para método dos volumes finitos não interessa a forma e a natureza do volume elementar, bastando, para obter as equações discretizadas, integrar as equações de conservação sobre os volumes elementares. Pelo fato de as malhas estruturadas serem obtidas a partir de um sistema coordenado generalizado, é possível encontrar a transformação entre o sistema cartesiano e o sistema generalizado. Neste caso o sistema cartesiano é denominado domínio físico e o sistema generalizado é denominado domínio transformado ou computacional.

Se a malha não é estruturada, é claro que existe a possibilidade de não ser possível transformar as equações de conservação para um sistema coordenado, pois este novo sistema não existe, a não ser localmente.

Nota: Extraído das publicações do Maliska UFSC (1995) sobre malhas.

APÊNDICE

Gráficos de Convergência RMS – Regime Estacionário e Transiente



Figura AP.1 – Curva RMS das equações de balanço de massa e momento do regime estacionário com 800 iterações



Figura AP.2 – Curva RMS das equações de turbulência do regime estacionário com 800 iterações



Figura AP.3 – Curva RMS das equações de balanço de massa e momento do regime transiente com 150 iterações





Figura AP.4 – Curva RMS das equações de turbulência do regime transiente com 300 iterações