

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

Área de Concentração

Desenvolvimento de Processos Químicos

**Simulação da Combustão de Coque em Regeneradores
FCC Usando Fluidodinâmica Computacional**

Autor: Eng. Natalia Prieto Jiménez

Orientador: Prof. Dr. Milton Mori

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

Campinas - São Paulo

Agosto de 2011

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

P933s Prieto Jiménez, Natalia
 Simulação da combustão de coque em regeneradores
 FCC usando fluidodinâmica computacional / Natalia
 Prieto Jiménez. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

 Orientador: Milton Mori.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. escoamento Multifásico. 2. Combustão. 3. Coque.
 I. Mori, Milton. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Simulation of coke combustion in FCC regenerators using
 computational fluid dynamics

Palavras-chave em Inglês: Multiphase Flow, Combustion, Coke

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

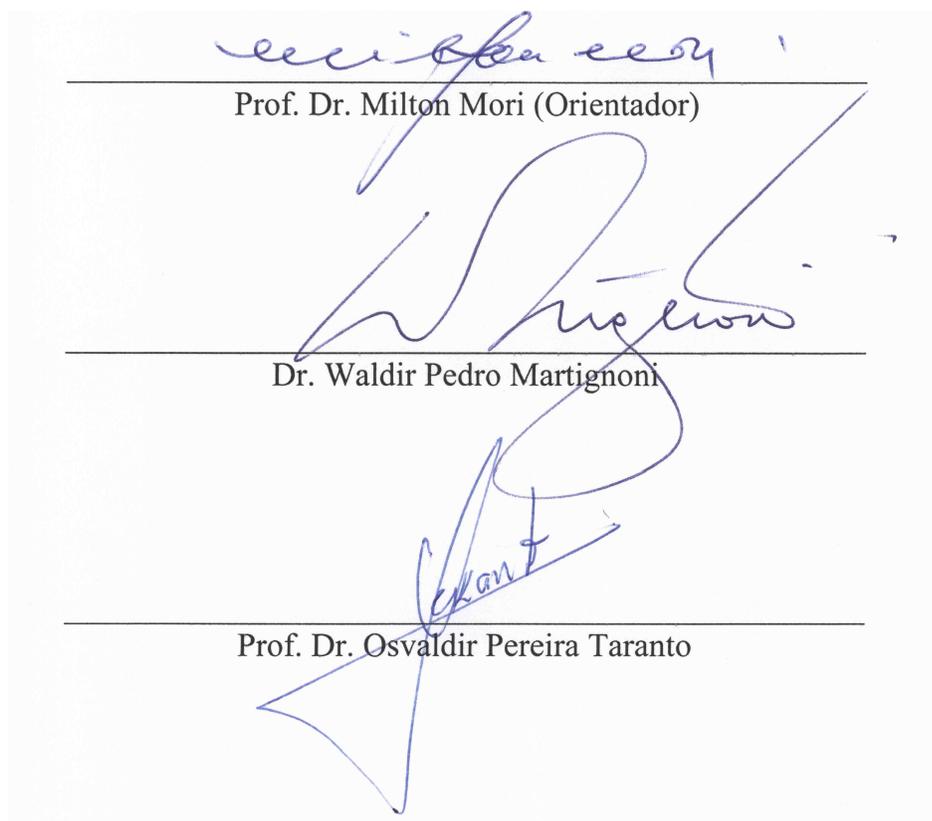
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Waldir Pedro Martignoni, Osvaldir Pereira Taranto

Data da defesa: 25/08/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Natalia Prieto Jiménez e aprovada em 25 de Agosto de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores



Prof. Dr. Milton Mori (Orientador)

Dr. Waldir Pedro Martignoni

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA NATALIA PRIETO JIMÉNEZ, E ORIENTADA PELO PROF.DR.



Prof. Dr. Milton Mori - Orientador

CAMPINAS, 2011

*“Toda a nossa ciência, comparada com a realidade,
é primitiva e infantil - e, no entanto,
é a coisa mais preciosa que temos”.*

(Albert Einstein)

*“La memoria del corazón elimina los malos recuerdos
y magnifica los buenos, y gracias a ese artificio,
logramos sobrellevar el pasado”.*

(Gabriel García Marquez)

*“Quem sabe concentrar-se numa coisa e insistir nela
como único objetivo, obtém, ao cabo,
a capacidade de fazer qualquer coisa”.*

(Mahatma Gandhi)

*Aos meus pais, foram eles que
modelaram a pessoa que sou hoje.*

Agradecimentos

Primeiro, agradeço a Deus por todas as bênçãos e por estar ao meu lado em cada um dos meus passos, lutando contra as adversidades e vicissitudes do dia a dia e colocando na minha vida pessoas importantes que ajudaram na formação do meu caráter.

Agradeço à minha família, pelo apoio incondicional, pela força, pela confiança que sempre tiveram no meu sucesso pessoal e profissional e, sobretudo, pela sua esperança imortal do meu retorno ao seio familiar depois de uma longa e tropeçada jornada.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, à empresa PETROBRAS[®] e ao Professor Milton Mori pela oportunidade de fazer parte deste proeminente grupo de pesquisa, especialmente o Max, sua colaboração durante todo o processo, foi valiosa para o sucesso deste projeto.

A Germán González Silva, homem maravilhoso que tem sido o meu suporte e a minha proteção nos dias mais difíceis. Ser humano com o qual desejo e espero passar o resto da minha vida.

E, a todas as pessoas que alguma maneira contribuíram para que esta meta fosse finalmente alcançada.

Resumo

Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) é um processo amplamente utilizado para converter frações de hidrocarbonetos de óleos brutos de petróleo com elevado ponto de ebulição, a produtos mais valiosos tais como gasolina e gases olefínicos (alcenos). Durante as reações de craqueamento, o catalisador é desativado rapidamente devido à deposição de coque na sua superfície. Em unidades industriais de FCC, o catalisador desativado é continuamente regenerado utilizando um regenerador, conectado ao reator riser. Além da regeneração do catalisador (combustão de coque pelo contato com o ar), o regenerador FCC fornece também a energia necessária para as reações de craqueamento endotérmicas. O objetivo deste trabalho de pesquisa é simular a combustão de coque em um regenerador tridimensional, analisado variáveis de saída como concentração de carbono, temperatura, velocidade axial e radial das fases sólida e gasosa, e fração volumétrica de sólidos, mediante a técnica de Fluidodinâmica Computacional (CFD). Para isto, são utilizadas duas configurações de regenerador com dimensões e condições de contorno tomadas da literatura. Para a modelagem matemática e numérica utilizaram-se os softwares comerciais ANSYS-CFX V11 e FLUENT V12, junto com sub-rotinas desenvolvidas durante a pesquisa. Foram comparados sistemas de reação homogênea e heterogênea utilizando o modelo cinético Finite-Rate laminar, no qual as taxas de reação são determinadas pelas expressões cinéticas de Arrhenius. Do desenvolvimento das simulações obtiveram-se resultados satisfatórios que serão úteis no entendimento do complexo processo da regeneração de catalisadores para processos de FCC.

Palavras-chave: CFD, Combustão de Coque, Escoamento Multifásico, FCC.

Abstract

Fluidized Catalytic Cracking (FCC) is a widely used process to convert hydrocarbon fractions of crude petroleum oils with high boiling point to more valuable products such as gasoline and olefin gases (alkenes). During the cracking reactions, the catalyst is quickly deactivated due to coke deposition on its surface. In FCC industrial units, deactivated catalyst is continuously regenerated using a regenerator, connected to the riser reactor. In addition to catalyst regeneration (coke combustion by contact with air), FCC regenerator also provides the necessary energy for endothermic cracking reactions. The aim of this research was to simulate the coke combustion in a three-dimensional regenerator, analyzing output variables as coke concentration, temperature, axial and radial velocity of solid and gaseous phases, and solid volume fraction through the technique of Computational Fluid Dynamics (CFD). For this purpose two configurations of regenerator were used with dimensions and boundary conditions taken from the literature. For mathematical and numerical modeling, the commercial software ANSYS-CFX V11 and FLUENT V12 were used, with subroutines developed during the research. Homogeneous and heterogeneous reaction systems were compared using the laminar Finite-Rate kinetic model, in which the reaction rates are determined by Arrhenius kinetic expressions. The simulation of this system produced satisfactory results that will be useful in understanding the complex process of catalyst regeneration for FCC processes.

Keywords: CFD, Coke Combustion, Multiphase Flow, FCC.

Sumário

Lista de Figuras	xxiii
Lista de Tabelas	xxvii
Nomenclatura	xxix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação	3
1.2 Objetivos	3
1.3 Organização da Dissertação	4
2 FUNDAMENTO TEÓRICO E ESTADO DA ARTE	7
2.1 Introdução	7
2.2 Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC)	7
2.3 Regeneradores FCC	10
2.4 Desativação de Catalisadores FCC	14
2.4.1 Modos de desativação	15

2.4.2	Desativação reversível – coque	16
2.4.3	Caracterização do coque	16
2.4.4	Tipos de coque	17
2.5	Combustão de Coque	18
2.6	Emissões de NO_x em Regeneradores FCC	20
2.6.1	Oxidos de nitrogênio – NO_x	20
2.6.2	Formação de NO_x em um regenerador FCC	20
2.7	Experimentação Numérica	24
2.7.1	Fluidodinâmica Computacional (CFD)	25
2.7.2	Malhas Computacionais	26
2.7.3	Discretização das equações de Navier-Stokes	27
2.7.4	Acoplamento Pressão – Velocidade	28
3	MODELAGEM MATEMÁTICA	31
3.1	Introdução	31
3.2	Modelo Fluidodinâmico	32
3.2.1	Equações de Continuidade	32
3.2.2	Equações de Quantidade de Movimento	33
3.2.3	Equação de Energia	34
3.2.4	Transporte de Espécies	35
3.2.5	Equações de Fechamento	35

3.3	Modelo Cinético	38
3.3.1	Modelo “Finite – Rate” Laminar	39
3.3.2	Modelo “Eddy – Dissipation”	40
4	MODELAGEM NUMÉRICA	43
4.1	Introdução	43
4.2	Método de Volumes Finitos (MVF)	44
4.2.1	Linearização do Termo Fonte	46
4.3	Discretização Espacial (Termo Convectivo)	47
4.3.1	<i>Upwind</i> de Primeira Ordem	47
4.3.2	<i>Upwind</i> de Segunda Ordem	47
4.4	Discretização Temporal (Termo Transiente)	48
4.4.1	Integração Implícita do Tempo	49
4.4.2	Integração Explícita do Tempo	49
5	METODOLOGIA	51
5.1	Introdução	51
5.2	Geometria	52
5.3	Malha Computacional	54
5.3.1	Testes de Malha e Parâmetros de Qualidade	54
5.4	Considerações do Processo	58

5.5	Parâmetros Numéricos	59
5.6	Condições Iniciais e de Contorno	60
5.6.1	Sistema de Reação em Fase Homogênea	61
5.6.2	Sistema de Reação em Fase Heterogênea	62
6	RESULTADOS	63
6.1	Introdução	63
6.2	Validação do Modelo de CFD	64
6.3	CASO 1. Combustão Pré-Misturada	67
6.3.1	Temperatura das Fases	67
6.3.2	Velocidade das Fases	69
6.3.3	Fração Volumétrica da Fase Sólida	72
6.3.4	Composição dos Reagentes e Produtos	73
6.3.5	Calor de reação	75
6.4	CASO 2. Combustão Não Pré-Misturada	76
6.4.1	Temperatura das Fases	76
6.4.2	Velocidade das Fases	78
6.4.3	Fração Volumétrica da Fase Dispersa	80
6.4.4	Composição de CO_2	81
7	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	85

8 ANEXOS	87
8.1 Código de Programação em <i>C</i> para a Reação de Combustão de Coque em Fase Heterogênea	87
8.2 Geometria e Dimensões Detalhadas do Projeto	88
Referências Bibliográficas	91

Lista de Figuras

1.1	Estimativa da contribuição do setor petróleo ao PIB Brasileiro, 1997/2004. Fonte: ANP.	2
1.2	Diagrama esquemático da organização da dissertação de mestrado.	5
2.1	Diagrama esquemático do processo FCC. Fonte adaptada: OSHA (1992). . .	9
2.2	Diagrama esquemático de um regenerador FCC. Fonte adaptada: RANADE (2002).	11
2.3	Composição de catalisadores para processos de FCC.	14
2.4	Diagrama esquemático dos mecanismos de formação de NO_x . Fonte adaptada: ZHAO <i>et al.</i> (1997).	21
2.5	Compostos que contém nitrogênio na alimentação de uma refinaria europeia. Fonte adaptada: BARTH <i>et al.</i> (2004).	22
2.6	Mecanismo de reação expandido da formação de NO_x no processo FCC. Fonte adaptada: HARDING <i>et al.</i> (2001).	23
2.7	Tipos de malha computacional (a) hexaédrica (b) tetraédrica. Fonte: RANADE (2002).	26

2.8	Fluxograma dos métodos de solução do solver baseado na pressão (a) algoritmo segregado (b) algoritmo acoplado. Fonte adaptada: FLUENT (2009).	29
3.1	Funções de parede. Fonte adaptada: RANADE (2002).	38
4.1	Representação e notação dos volumes finitos.	45
5.1	Algoritmo geral para resolver um problema de CFD. Fonte adaptada: RANADE (2002).	51
5.2	Geometria proposta do regenerador tipo <i>riser</i> para a combustão de coque não pré - misturada.	53
5.3	Detalhes de uma das malhas utilizadas nos testes de independência computacional	55
5.4	Perfil de velocidade em um corte radial aos 15 metros da entrada do regenerador.	56
5.5	Diferença de pressão entre a entrada e a saída do regenerador para os diferentes tamanhos de malha.	57
5.6	Malha escolhida para o regenerador com a configuração proposta por BAI <i>et al.</i> (1997).	58
5.7	Malha computacional modificada (duas entradas).	59
6.1	Diagrama esquemático dos casos de estudo analisados neste trabalho.	63
6.2	Comparação entre os resultados da simulação (—) com os dados experimentais (◆), da composição do carbono após 15 segundos de simulação.	65

6.3	Comparação entre os resultados da simulação com (—) e sem (— · —) dados experimentais (◆), da temperatura do regenerador tipo <i>riser</i> após 15 segundos de simulação.	66
6.4	Perfis axiais de temperatura das fases sólida e gasosa, após 19,5 seg. de simulação. Caso 1.	67
6.5	Temperatura média no tempo do regenerador tipo <i>riser</i> , após 19,5 seg. de simulação. Caso 1.	68
6.6	Perfis axiais de velocidade das fases sólida e gasosa, após 19,5 seg. de simulação. Caso 1.	69
6.7	Velocidade média no tempo do regenerador para a fase sólida, após 19,5 seg. de simulação. Caso 1.	70
6.8	Perfis radiais de velocidade da fase gasosa a diferentes alturas no regenerador após 19,5 seg. de simulação. Caso 1. a) 14m b) 19m c) 29m. Caso 1.	71
6.9	Perfis radiais de velocidade da fase sólida a diferentes alturas no regenerador após 19,5 seg. de simulação. Caso 1. a) 14 m b) 19 m c) 29m. Caso 1.	71
6.10	Média temporal dos campos de fração volumétrica da fase dispersa nas alturas de: a) 14 m b) 19 m c) 29m. Caso 1.	72
6.11	Perfil radial de fração volumétrica de sólidos para diferentes alturas no regenerador. a) 14 m b) 19 m c) 29m. Caso 1.	72
6.12	Frações mássicas de C e CO_2 no começo e no fim do processo das duas metodologias de reação após 19,5 seg. de simulação. Caso 1.	73
6.13	Diminuição da composição de Carbono para cada uma das metodologias de reação.	74

6.14 Média temporal do calor de reação, após 19,5 seg. de simulação. Caso 1.	75
6.15 Perfil de temperatura de ambas fases após 19,5 segundos de simulação. Caso 2.	77
6.16 Média temporal da velocidade das fases. Caso 2.	78
6.17 Perfil de velocidade das duas fases após 19,5 segundos de simulação. Caso 2.	79
6.18 Diagrama de vetores velocidade das fases sólida e gasosa. Caso 2.	80
6.19 Diagrama das linhas de corrente para o escoamento das duas fases. Caso 2.	80
6.20 Perfis radiais dos campos de velocidade a três alturas de regenerador. a) 6 m b) 12 m c) 23 m. Caso 2.	81
6.21 Perfil axial dos campos de fração volumétrica da fase sólida após 19,5 seg de simulação. Caso 2.	82
6.22 Média temporal dos campos de fração volumétrica da fase dispersa nas alturas de a) 6 m b) 12 m c) 23 m. Caso 2.	82
6.23 Perfis radiais da fração volumétrica de sólidos a diferentes alturas a) 6 m b) 12 m c) 23 m. Caso 2.	83
6.24 Perfil axial da fração mássica de CO_2 para as duas metodologias de reação: homogênea (esquerda) e heterogênea (direita). Caso 2.	83

Lista de Tabelas

1.1	Produção de petróleo e gás natural, 2010. Fonte: www.petrobras.com.br	2
2.1	Processos de conversão por decomposição. Fonte: OSHA (1992).	8
2.2	Conjunto de óxidos de nitrogênio. Fonte: GU (2003).	20
3.1	Constantes do modelo de turbulência. Fonte: LAUNDER e SPALDING (1972).	37
5.1	Dimensões do regenerador. Fonte: BAI <i>et al.</i> (1997)	52
5.2	Tipos de malhas utilizadas nos testes computacionais.	54
5.3	Condições de operação usadas nos testes de malha.	55
5.4	Estatísticas dos equipamentos e ferramentas disponíveis nas simulações.	56
5.5	Condições iniciais e de contorno para o sistema de combustão de coque. Fonte: BAI <i>et al.</i> (1998).	61
5.6	Conjunto de reações volumétricas usadas nas simulações. Fonte adaptada: BOLLAS <i>et al.</i> (2007).	62

Nomenclatura

Letras latinas

C	Concentração	$[kg/m^3]$
C_D	Coeficiente de arraste	
d_s	Diâmetro da partícula	$[m]$
f	Função de arraste	
G	Modulo de elasticidade	
\vec{g}	Aceleração gravitacional	$[m/s^2]$
H	Entalpia específica	$[J/kg]$
k	Coeficiente cinético	
k	Energia cinética turbulenta	$[m^2/s^2]$
K_{sg}	Coeficiente de troca de quantidade de movimento na interfase	
M_w	Peso Molecular	$[kg/kmol]$
n	Número de fases	
N	Número total de espécies no sistema de reação	

Nu	Número de Nusselt
p	Pressão [Pa]
Pr	Número de Prandtl
R_i	Razão de produção da espécie i
Re	Número de Reynolds
S_i	Razão de produção pela adição da fase dispersa
Sc	Número de Schmidt
t	Tempo [s]
T	Temperatura [K]
u	Componente da velocidade na direção x [m/s]
v	Componente da velocidade na direção y [m/s]
\vec{v}	Vetor velocidade [m/s]
w	Componente da velocidade na direção z [m/s]
Y	Fração mássica

Letras gregas

α	Fração de volume
α_{max}	Fração volumétrica máxima da fase particulada
β	Razão molar CO/CO_2 na corrente de produtos de combustão
γ	Coefficiente de troca térmica entre as fases

Δ	Presença de calor
ε	Taxa de dissipação turbulenta $[m^2/s^3]$
η	Expoente da taxa de reação
λ	Condutividade térmica $[W/m - K]$
μ	Viscosidade $[Pa - s]$
ρ	Massa específica $[kg/m^3]$
τ_p	Tempo de relaxação da partícula $[s]$
v	Coefficiente estequiométrico

Subscritos

C	Carbono
g	Fase gasosa
H	Hidrogênio
l	Laminar
max	Máxima
r	Reação
s	Fase particulada
t	Turbulento
vel	Velocidade
vm	Massa virtual

Abreviaturas

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CAD	Desenho Assistido por Computador (<i>Computer Aided Design</i>)
CFD	Fluidodinâmica Computacional (<i>Computational Fluid Dynamics</i>)
CSTR	Reator Contínuo de Tanque Agitado (<i>Continuous Stirred-Tank Reactor</i>)
FCC	Craqueamento Catalítico Fluidizado (<i>Fluidized Catalytic Cracking</i>)
Lpqqe	Laboratório de Processos Químicos e Gestão Empresarial
MAT	Testes de Micro Atividade (<i>Micro Activity Tests</i>)
MDF	Método de Diferenças Finitas
MEF	Método de Elementos Finitos
MVF	Método de Volumes Finitos
RSM	Média Quadrática (<i>Root Mean Square</i>)
SI	Sistema Internacional de Unidades
TGA	Análise Termo – Gravimétrica (<i>Thermo Gravimetric Analysis</i>)
TPO	Oxidação por Temperatura Programada (<i>Temperature-Programmed Oxidation</i>)
UDF	Função Definida pelo Usuário (<i>User – Defined Function</i>)

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) divulgou seu *Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural*, referente a novembro de 2010, que registra recorde na produção brasileira de petróleo e gás natural. A produção de petróleo foi de aproximadamente 2,089 milhões de barris por dia e de gás natural de 66,2 milhões de m^3 por dia. O aumento na produção de petróleo ficou em torno de 5,2% em comparação a novembro de 2009, e no gás foi de aproximadamente 12% comparado com novembro de 2009.

Aproximadamente 91,2% da produção de petróleo e gás natural no Brasil foram extraídos de campos explorados pela Petrobras[®]. Em campos marítimos brasileiros foi produzido 91,3% do petróleo e 75,3% do gás natural. A Tabela 1.1 mostra a produção de petróleo e gás natural em *barris/dia* e m^3/dia respectivamente.

Para o setor do petróleo foi uma década de grande crescimento. No ano 2000, o setor contribuía com 5,32% do Produto Interno Bruto (PIB) no Brasil, agora ultrapassa 11% (Figura 1.1). Reservas de hidrocarbonetos, produção, diversificação e qualidade de combustíveis cresceram nesse período¹.

A Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC), passou por um período notável de inovação que permitiu convertê-la na unidade líder na maioria das refinarias. A história deste processo começou no laboratório de Eugene Houdry e foi catapultado pelo surgimento da segunda guerra mundial como um dos principais meios de produção de combustível para aviação. O destaque da unidade FCC foi aumentando no mundo do refino após a guerra. A unidade de FCC passou por uma série de mudanças fundamentais, incluindo a chegada dos catalisadores de zeólita, resíduos de craqueamento entre outros (FLETCHER, 2008).

¹<http://www.anp.gov.br>

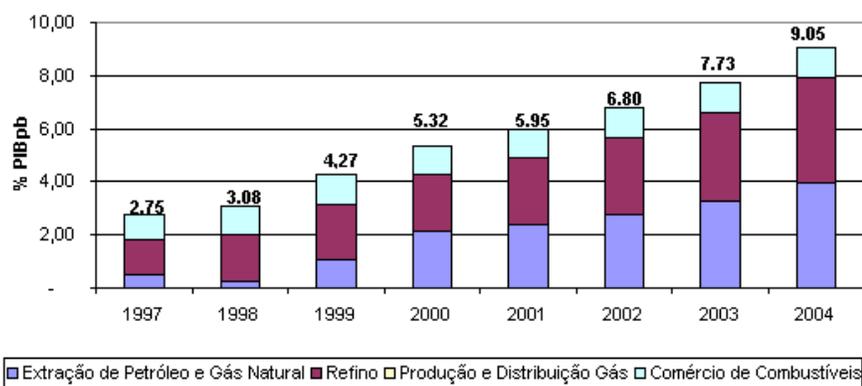


Figura 1.1: Estimativa da contribuição do setor petrolífero ao PIB Brasileiro, 1997/2004. Fonte: ANP.

Tabela 1.1: Produção de petróleo e gás natural, 2010. Fonte: www.petrobras.com.br.

ESTADO E REGIÃO	PETRÓLEO barris/dia			GÁS NATURAL mil m ³ /dia		
	TERRA	MAR	TOTAL	TERRA	MAR	TOTAL
Rio de Janeiro	—	1.597.387	1.597.387	—	23.470	23.470
Espírito Santo	12.391	181.570	193.962	102	11.378	11.480
Amazonas	52.964	—	52.964	9.876	—	9.876
Bahia	49.056	417	49.472	2.825	2.553	5.378
R. G. Norte	52.540	8.321	60.861	764	436	1.200
Sergipe	36.976	5.096	42.072	267	1.782	2.049
São Paulo	—	16.983	16.983	—	128	128
Alagoas	6.082	218	6.300	1.208	278	1.486
Ceará	1.882	5.648	7.530	1	88	89
Paraná	3.393	—	3.393	132	—	132
Total Brasil	215.284	1.815.639	2.030.924	15.174	40.114	55.228
África	—	56.908	56.908	—	—	—
América do Norte	—	1.198	1.198	—	258	258
América do Sul (consolidada)	81.800	—	81.800	15.622	—	15.622
América do Sul (não consolidada)	7.725	—	7.725	98	—	98
Total exterior	89.525	58.106	147.631	15.720	258	15.978
Total Petrobras	304.809	1.873.745	2.178.555	30.894	40.372	71.266

A partir de 2006, as unidades de FCC estão funcionando ao redor de 400 refinarias de petróleo a nível mundial e cerca de um terço do petróleo refinado é transformado com processos de craqueamento catalítico, para produzir gasolina de alta octanagem e óleos combustíveis.

1.1 Motivação

É através da combustão de coque no processo de regeneração do catalisador, que se fornece energia a todo o sistema de FCC; especialmente a energia necessária para que as reações endotérmicas presentes no reator *riser* possam se desenvolver. Além disso, da qualidade do catalisador efluente do regenerador depende a conversão da quebra de hidrocarbonetos e o seu tempo de vida útil, o qual geraria menos custos operacionais devido à reutilização por mais tempo do estoque de catalisador.

1.2 Objetivos

Objetivo Geral

Simular a combustão de coque em regeneradores FCC tipo *riser*, analisando variáveis de resposta fluidodinâmicas e cinéticas tais como temperatura, velocidade axial e radial das fases sólida e gasosa, fração volumétrica da fase dispersa e composição dos principais reagentes e produtos presentes no sistema reativo, mediante a técnica de Fluidodinâmica Computacional (CFD), com o intuito de caracterizar o complexo fenômeno e entender os mecanismos físicos e químicos presentes no processo de regeneração FCC.

Objetivos Específicos

- Reproduzir e/ou criar a geometria e malha computacional do equipamento a partir de trabalhos da literatura especializada, e realizar os testes referentes à independência numérica da malha.
- Definir através de consultas bibliográficas e testes os modelos fluidodinâmico e cinético, adequados para a combustão de coque, assim como os parâmetros físicos, químicos e numéricos que descrevem o processo.
- Avaliar os modelos escolhidos com dados experimentais publicados na literatura, a fim de oferecer confiabilidade ao presente trabalho de pesquisa.
- Simular o sistema reativo para diversas configurações de regenerador tipo *riser*, mediante a aplicação dos modelos já validados no *software* comercial FLUENT® Versão 12.

- Analisar os resultados obtidos nas simulações, comparando diferentes casos de estudo com o intuito de caracterizar e elucidar o processo de combustão de coque em regeneradores FCC tipo *riser*.

1.3 Organização da Dissertação

A Figura 1.2 apresenta o diagrama esquemático referente à organização da dissertação de mestrado.

Esta dissertação é dividida em 8 Capítulos: no Capítulo 1 encontra-se a Introdução, Objetivos Geral e Específicos, e a Motivação do trabalho apresentado nesta dissertação. No Capítulo 2 mostra-se um percorrido pelo Estado da Arte no tema de FCC e combustão de coque, os avanços a nível de pesquisa e o Fundamento Teórico necessário para desenvolver o trabalho.

Nos Capítulos 3 e 4 é apresentada a Modelagem Matemática e Numérica utilizadas na simulação da combustão de coque em regeneradores FCC com seus respectivos parâmetros de análise. O Capítulo 5 descreve a Metodologia utilizada nas simulações que corresponde à geometria, a malha e as condições iniciais e de contorno, assim como uma breve descrição da técnica utilizada (Fluidodinâmica Computacional), como ferramenta numérica de solução e o *software* empregado.

No Capítulo 6 encontram-se os Resultados das simulações desenvolvidas e suas análises detalhadas para cada parâmetro estabelecido. O Capítulo 7 mostra as Conclusões e as Propostas para Trabalhos Futuros a desenvolver nesta área. O Capítulo 8 mostra alguma informação anexa e, finalmente, apresentam-se as Referências Bibliográficas utilizadas para sustentar a presente dissertação e que, servirão para a consulta posterior dos temas aqui tratados.

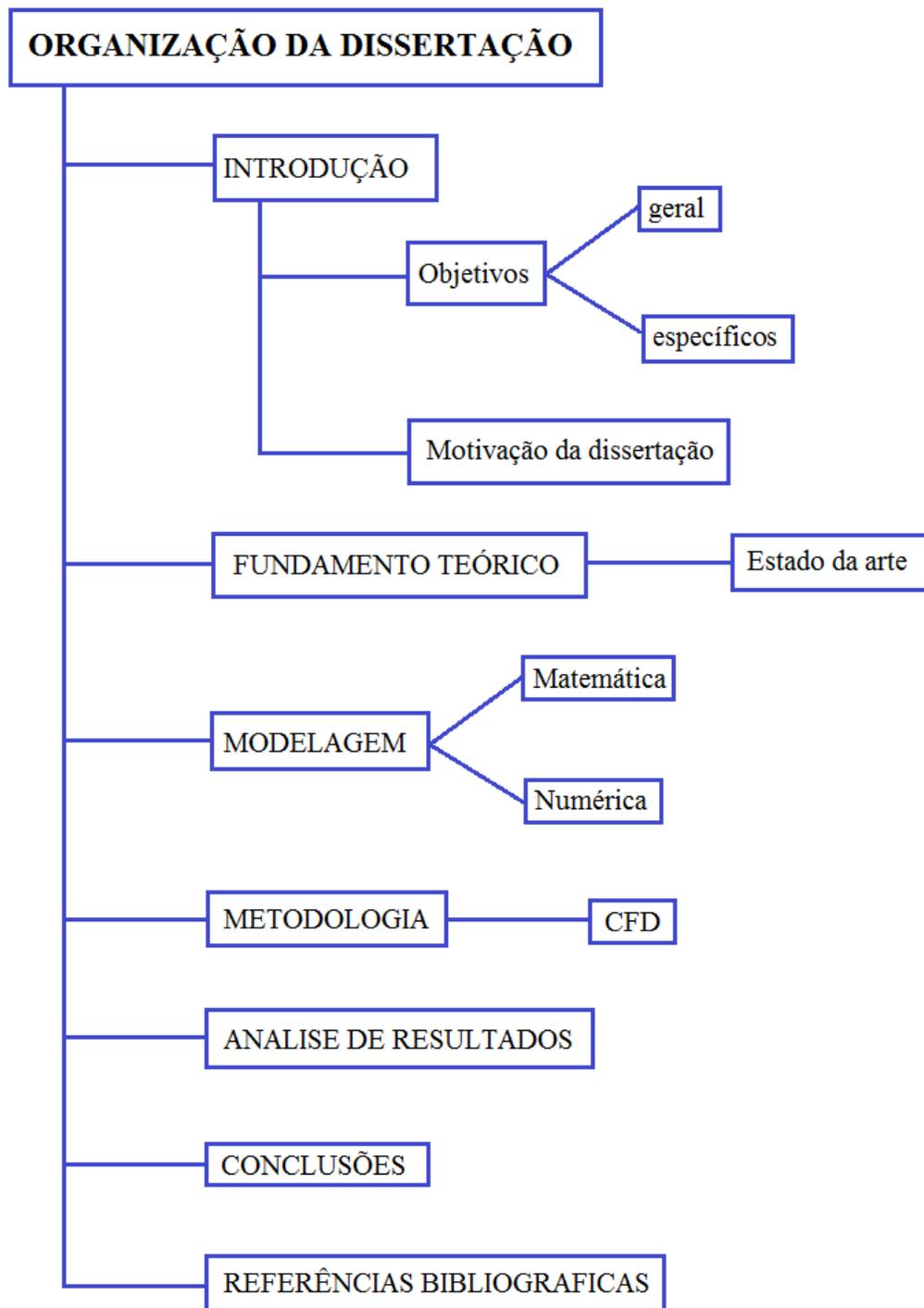


Figura 1.2: Diagrama esquemático da organização da dissertação de mestrado.

Capítulo 2

FUNDAMENTO TEÓRICO E ESTADO DA ARTE

2.1 Introdução

O refino do petróleo começa com a destilação de óleos brutos de petróleo em grupos separados de hidrocarbonetos. Os produtos resultantes são diretamente relacionados com as características do petróleo processado. Os compostos resultantes da destilação são convertidos posteriormente em produtos mais úteis e valiosos, alternando o tamanho e a estrutura das moléculas dos hidrocarbonetos através de processos de conversão ou *reforma catalítica*¹.

Estes produtos, depois de convertidos são submetidos a tratamentos e processos de separação, tais como extração, para remover componentes indesejáveis e melhorar a qualidade do produto. Refinarias integradas incorporam fracionamento, conversão, tratamento, operações de mistura e também podem incluir processamento petroquímico. A Tabela 2.1 mostra uma visão geral dos processos de conversão por decomposição.

2.2 Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC)

FCC é um processo de conversão amplamente utilizado para converter frações de hidrocarbonetos de óleos brutos de petróleo com elevado ponto de ebulição, a produtos mais valiosos tais como gasolina e gases olefínicos (alcenos). A conversão de frações pesadas de petróleo para frações leves foi originalmente feita por craqueamento térmico, que foi quase completamente substituída por craqueamento catalítico, já que produz mais gasolina com

¹Do termo em inglês: *reforming*; consiste na transformação de hidrocarbonetos de cadeia alifática em hidrocarbonetos aromáticos diante do uso de catalisadores e aquecimento.

Tabela 2.1: *Processos de conversão por decomposição. Fonte: OSHA (1992).*

Processo	Ação	Método	Propósito	Matéria-prima(s)	Produto(s)
Craqueamento catalítico	Alteração	Catalítico	Produzir gasolina	Gasóleo, coque da destilação	Gasolina, matéria-prima petroquímica
Carbonização	Polimerização	Térmico	Converter resíduos de vácuo	Gasóleo, coque da destilação	Gasolina, matéria-prima petroquímica
Hidro-craqueamento	Hidrogenação	Catalítico	Converter a hidrocarbonetos leves	Gasóleo, óleo craqueado, resíduos	Produtos leves de qualidade
Reformado por vapor de hidrogênio	Decomposição	Térmico/ Catalítico	Produzir hidrogênio	Gás dessulfurado O_2 , vapor	Hidrogênio CO , CO_2
Craqueamento por vapor	Decomposição	Térmico	Quebrar moléculas longas	Combustível pesado Destilado de coluna atmosférica	Nafta craqueada, coque, resíduos
viscorredução	Decomposição	Térmico	Reduzir viscosidade	Resíduos de coluna atmosférica	Destilado, alcatrão

maior octanagem. Também produz gases derivados que são mais olefínicos e, portanto, mais valiosos do que aqueles produzidos por craqueamento térmico. A Figura 2.1 mostra um diagrama esquemático do processo.

A matéria-prima para o processo de FCC é, geralmente, a parte do petróleo que tem um ponto de ebulição inicial de 340°C ou superior à pressão atmosférica e um peso molecular médio variando de cerca de $200 - 600 \text{ g/mol}$ ou superior.

O processo FCC vaporiza e quebra as moléculas de cadeia longa de hidrocarbonetos líquidos com ponto de ebulição elevado, em moléculas mais curtas em contato com um catalisador de leito fluidizado em pó, a alta temperatura e pressão moderada. As unidades convencionais de FCC operam em balanço de energia. O calor produzido pela combustão de coque no regenerador é aproveitado de várias maneiras (CERQUEIRA *et al.*, 2008):

- Aquecer a alimentação até a temperatura de reação.
- Fornecer a energia para as reações de craqueamento endotérmicas.
- Aquecer o ar de combustão e o coque do catalisador gasto até a temperatura do regenerador.
- Suprir a perda de calor do *riser*/regenerador.
- Aquecer o vapor até a temperatura de saída.

O estudo das unidades de FCC tem sido uma atividade interessante devido à complexidade do sistema e os incentivos econômicos associados. Os modelos são classificados dependendo do esquema cinético ou da configuração do reator (MAYA-YESCAS e LÓPEZ-ISUNZA, 1997).

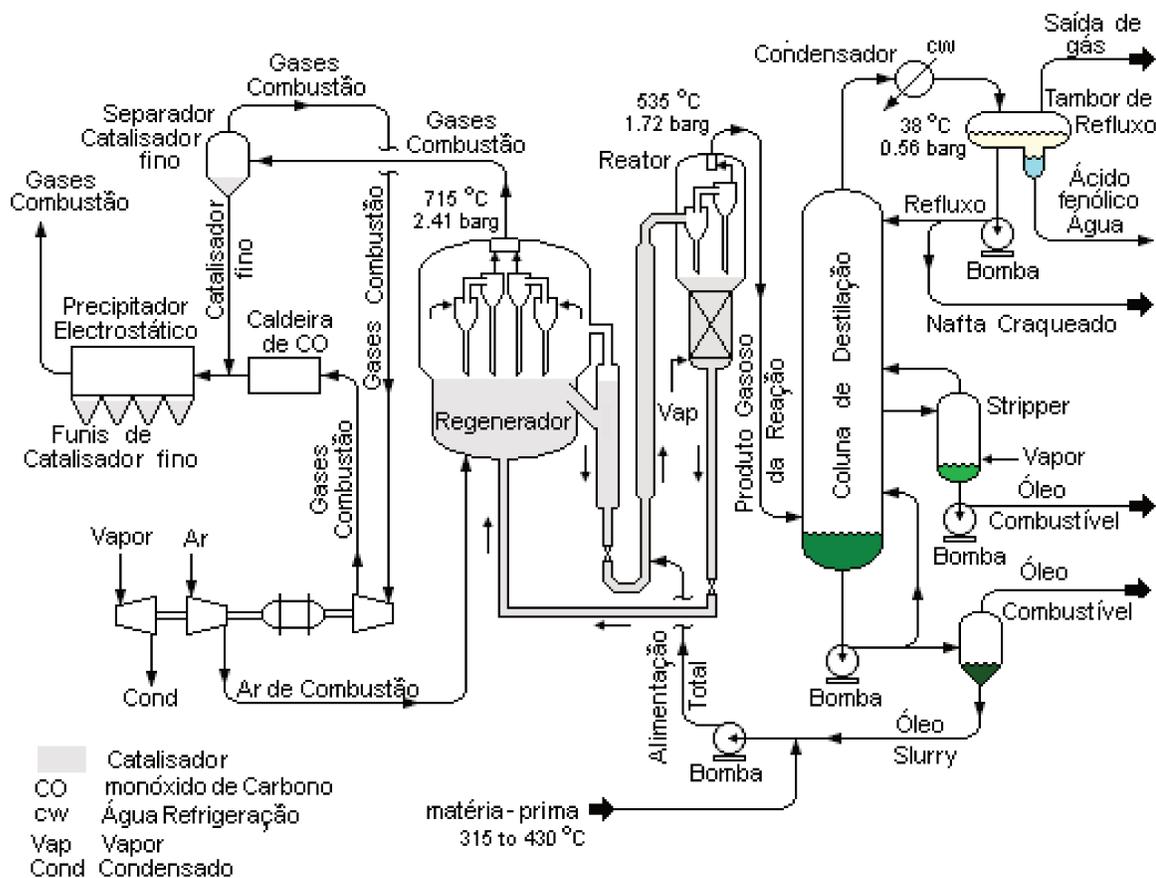


Figura 2.1: Diagrama esquemático do processo FCC. Fonte adaptada: OSHA (1992).

Os principais problemas a resolver são a eliminação de coque do catalisador gasto (regeneração), proveniente do reator *riser* e a delicada interação entre o reator e o regenerador devido ao balanço global de energia.

A modelagem dinâmica, assim como o controle e a otimização de uma unidade de FCC inclui: reator *riser*, regenerador, linhas de transporte de catalisador e várias unidades auxiliares como pré-aquecedores, resfriadores de catalisador e sopradores (ALI *et al.*, 1997; HAN e CHUNG, 2001; WILLIAMS, 1998).

HAN *et al.* (2000) desenvolveram um modelo dinâmico para uma unidade de FCC; predizendo as distribuições de velocidade do catalisador e das fases gasosas no *riser*, as concentrações molares para um sistema de 10-lumps e o perfil de temperatura utilizando balanços de matéria, energia e quantidade de movimento; eles modelaram também o regenerador, ciclones, válvulas e várias unidades auxiliares para analisar seus efeitos dinâmicos sobre o sistema global. Os resultados da simulação em estado estável foram comparados com dados da literatura e depois foram feitas simulações dinâmicas para a combustão parcial e total de coque.

Posteriormente, aperfeiçoaram a modelagem fazendo ênfase na interação entre a dinâmica do reator e do regenerador (HAN e CHUNG, 2001). Os resultados do modelo em estado

estável foram utilizados para desenvolver o estimador de parâmetros do modelo, adotando um algoritmo de programação quadrática sucessiva para localizar de forma eficiente as melhores soluções (HAN *et al.*, 2004).

Durante a modelagem cinética do processo de FCC, a metodologia simplificada para estimar os parâmetros cinéticos usando Testes de Micro Atividade (MAT), aplica-se para coletar dados cinéticos experimentais, às diferentes temperaturas, e compará-los com dados da literatura (ABUL-HAMAYEL, 2003). A otimização deste processo vem sendo analisada mediante o uso de algoritmos genéticos e suas variantes, as quais requerem alto esforço computacional, sendo desejável alguma adaptação para acelerar o processo de solução (KASAT e GUPTA, 2003).

No desenvolvimento do processo de FCC, a operação de plantas piloto permite a execução de casos de estudo para o monitoramento de respostas dinâmicas, efetuando mudanças nas variáveis manipuladas, além de comparar o comportamento da unidade com os resultados preditos pela simulação. Podem também surgir conclusões úteis sobre as similaridades entre a planta piloto e unidades comerciais, assim como a capacidade do simulador de descrever as principais características dinâmicas do sistema integrado e o escalamento do equipamento (BOLLAS *et al.*, 2007).

2.3 Regeneradores FCC

Durante as reações de craqueamento, o catalisador é desativado rapidamente devido à deposição de coque na sua superfície. Em unidades industriais de FCC, o catalisador desativado é continuamente regenerado empregando um regenerador conectado ao reator *riser*. Além da regeneração do catalisador (combustão de coque pelo contato com o ar), o regenerador FCC fornece também a energia necessária para as reações de craqueamento endotérmicas (RANADE, 2002). A Figura 2.2 mostra um diagrama esquemático do equipamento².

O ar requerido para a combustão de coque é fornecido por um soprador de ar injetado no regenerador através de um distribuidor localizado no fundo do equipamento; este contato do ar com as partículas sólidas de catalisador formam o leito fluidizado, essencial no craqueamento catalítico.

O processo de regeneração do catalisador ocorre basicamente através das seguintes etapas:

- Catalisador gasto proveniente do reator *riser* e contendo coque na sua superfície, escoam para o interior do leito fluidizado do regenerador;
- Ar para a queima do coque é injetado no regenerador através do distribuidor, equipamento formado por pequenos tubos com dezenas de furos na sua superfície, para a

²Neste trabalho de pesquisa foi utilizado um regenerador tipo *riser*. Por esta razão, a Figura 2.2 é usada unicamente como meio didático de compreensão do processo de regeneração.

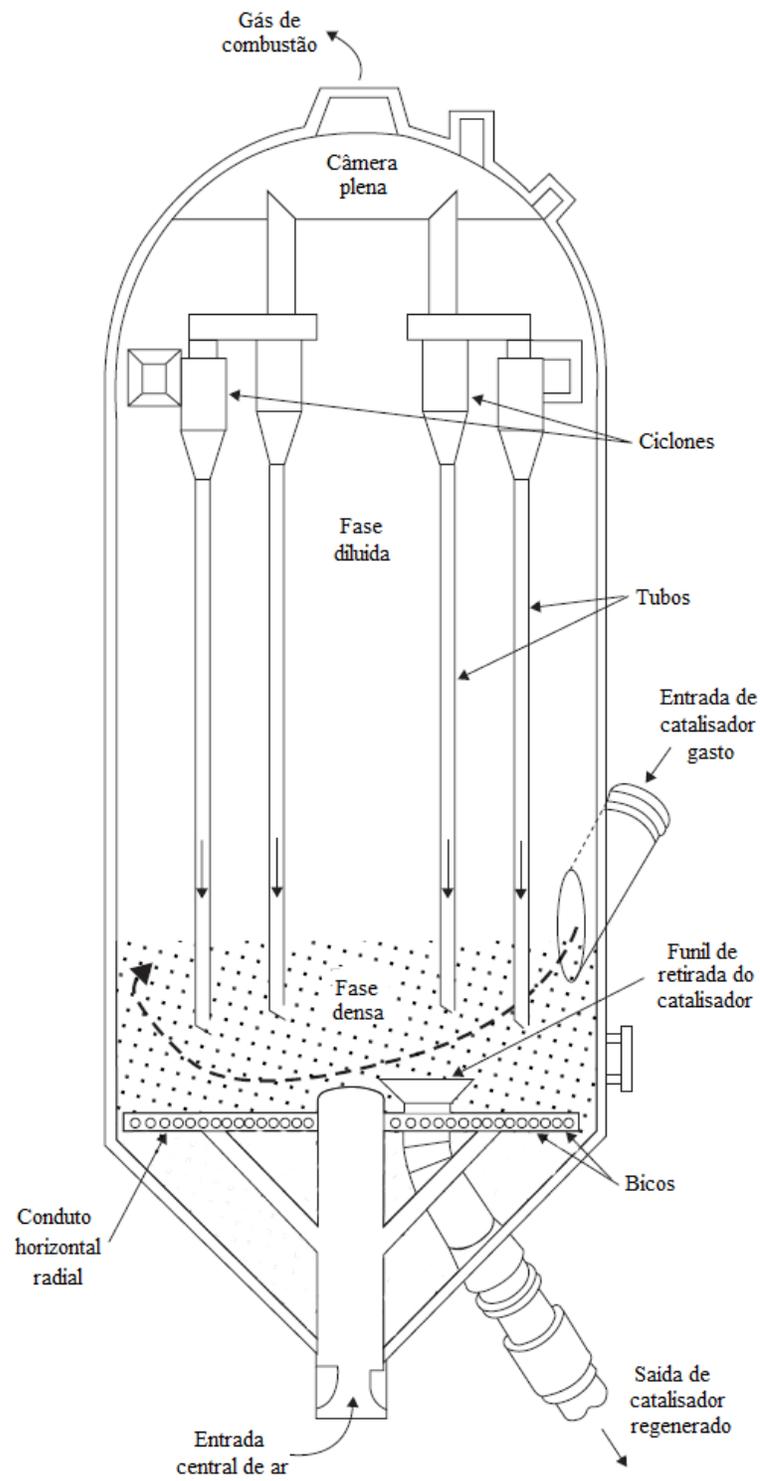


Figura 2.2: Diagrama esquemático de um regenerador FCC. Fonte adaptada: RANADE (2002).

passagem do ar. O distribuidor, localizado no fundo do regenerador, propicia uma distribuição homogênea de ar no interior do regenerador e a formação do leito fluidizado;

- No leito fluidizado (fase densa) acontece a combustão do coque e a reativação do catalisador;
- Uma parte do catalisador é arrastada pelos gases de combustão para a região superior do regenerador (fase diluída). Estas partículas de catalisador são coletadas pelos ciclones e retornam para o leito fluidizado;
- Catalisador reativado é enviado para a base do reator *riser* para participar novamente do processo de conversão;
- Os gases de combustão escoam para fora do regenerador pela sua parte superior e são enviados para sistemas de recuperação de energia.

O estudo dos regeneradores FCC começou com o trabalho feito por ERRAZU *et al.* (1979), no qual propõem um modelo matemático da formação de malhas de ar incluindo efeitos térmicos, fazendo a semelhança com o comportamento de um reator CSTR e utilizando como fonte de comparação, os dados experimentais de uma planta de escala industrial de craqueamento catalítico na Argentina. Esta planta industrial é baseada em *Sílica-Alumina* como catalisador.

Eles encontraram que no leito fluidizado formam-se duas regiões de operação características: A região *A*, onde o processo depende principalmente da concentração inicial de coque e a região *B* onde o processo é influenciado principalmente pelo abastecimento de oxigênio.

Posteriormente, os catalisadores de *Sílica - Alumina* foram substituídos por catalisadores de *zeólitas* abrangendo maiores temperaturas de operação e aumentando a faixa de 620 – 630°C para uma faixa de 680 – 700°C (LASA *et al.*, 1981).

Esta primeira modelagem deixou claro que a regeneração de coque em sistemas de craqueamento catalítico é um processo complexo e que um só modelo geral não poderia descrever exatamente o seu comportamento. O processo real não apresenta formação de malhas de ar, as quais inibem a combustão do coque.

Para corrigir este erro foi proposto um modelo de duas regiões; mas, devido às suas suposições (borbulhas de igual tamanho e sem presença de catalisador em uma das regiões), este modelo é bastante limitado, e, em consequência, foi proposto um modelo de borbulhamento que leva em conta os efeitos que foram desconsiderados no modelo de duas regiões. A cinética de combustão de coque é de segunda ordem, mostrando o menor erro respeito aos dados experimentais de uma planta industrial (LEE *et al.*, 1989).

Com este modelo, LEE *et al.* (1989) encontraram a seguinte influência das variáveis em consideração sobre o processo de regeneração:

- Um aumento na taxa de circulação de catalisador diminuirá a temperatura de saída do catalisador e a extensão da conversão do coque, se o conteúdo original de coque

no catalisador não muda. Isto devido ao curto tempo de residência do catalisador no regenerador.

- Um aumento na temperatura do catalisador gasto à entrada do regenerador aumentará a extensão da conversão do coque e a temperatura do catalisador regenerado na saída.
- Um aumento na deposição de coque sobre o catalisador causará um aumento inicial na temperatura do catalisador regenerado sem nenhuma variação adicional.
- Um aumento na taxa de escoamento de ar aumentará a conversão de coque, mas um abastecimento excessivo diminuirá a temperatura de saída do catalisador.

Em 1990 começou-se estudar a influência dos padrões de escoamento de catalisador e o impacto da mistura radial sobre a eficiência do regenerador, aproximando o escoamento bifásico (ar – catalisador), a um modelo de escoamento pseudo-homogêneo, em que a viscosidade efetiva é o resultado da agitação gerada pelo escoamento de ar, chegando a resultados satisfatórios, mas só no estado estável do processo (SAPRE *et al.*, 1990).

No intuito de alcançar que uma modelagem matemática descreva o processo real de regeneração; foram realizadas simulações computacionais (CFD), com ajuda de métodos numéricos como *Runge Kutta* de 4 ordem, diferenças finitas e volumes finitos (BAI *et al.*, 1997, 1998; PENTEADO, 2003).

Com o avanço da tecnologia e o aumento da capacidade de processamento computacional, a combustão de coque passou a ser simulada com a técnica de Fluidodinâmica Computacional (CFD)³. Trabalhos para salientar são os feitos por MOREIRA (2002) e FALTZI *et al.* (2007), os quais trazem avanços no uso de *softwares* comerciais de CFD para a modelagem de regeneradores de craqueamento catalítico, usando malhas computacionais de duas dimensões.

O primeiro autor fez a aproximação Euleriana – Euleriana para simular uma reação de combustão homogênea. Enquanto que, os segundos realizaram a simulação da reação heterogênea (gás – sólido) além da reação homogênea para prever e analisar as emissões de NO_x em uma unidade de FCC.

SCHWARZ e LEE (2007) desenvolveram a simulação da combustão de coque e a transferência de calor em um regenerador FCC, pela inclusão de seis variáveis escalares além da pressão, velocidade dos sólidos, velocidade do gás e a fração de volume. Estas variáveis são: temperatura dos sólidos, temperatura do gás, fração mássica de coque no catalisador e as frações mássicas de O_2 , CO e CO_2 na fase gasosa. Eles utilizaram uma malha tridimensional reproduzida do equipamento real de uma refinaria na Austrália.

Recentemente, CAO *et al.* (2008) estabeleceram um modelo reativo bifásico de acordo com as características da reação de combustão de coque e a formação de *clusters* nas partículas de catalisador no processo de FCC. Eles realizaram simulações numéricas para analisar o comportamento do escoamento gás – sólido, transferência de calor e combustão de coque em um regenerador comercial, obtendo distribuições de velocidade, temperatura e concentração

³Esta técnica será detalhada na Seção 2.7.1.

de espécies. Todos esses cálculos foram baseados no diâmetro médio de catalisador como critério.

Dependendo das condições específicas do processo a ser simulado, os pesquisadores utilizam parâmetros similares aos usados na gasificação de carvão em leitos fluidizados. Neste aspecto, é interessante salientar o trabalho realizado por WANG *et al.* (2009), no qual desenvolveram um modelo numérico tridimensional para simular a gaseificação de carvão, considerando reações homogêneas e heterogêneas, assim como a pirólise do carvão. Eles obtiveram padrões de escoamento, velocidades do gás e das partículas, perfis de composição e distribuições das taxas de reação.

2.4 Desativação de Catalisadores FCC

Os catalisadores FCC estão compostos, comumente, de uma matriz inerte (caulim), uma matriz ativa (alumina), um aglutinante (sílica ou sílica – alumina) e uma zeólita Y, como mostrado na Figura 2.3.

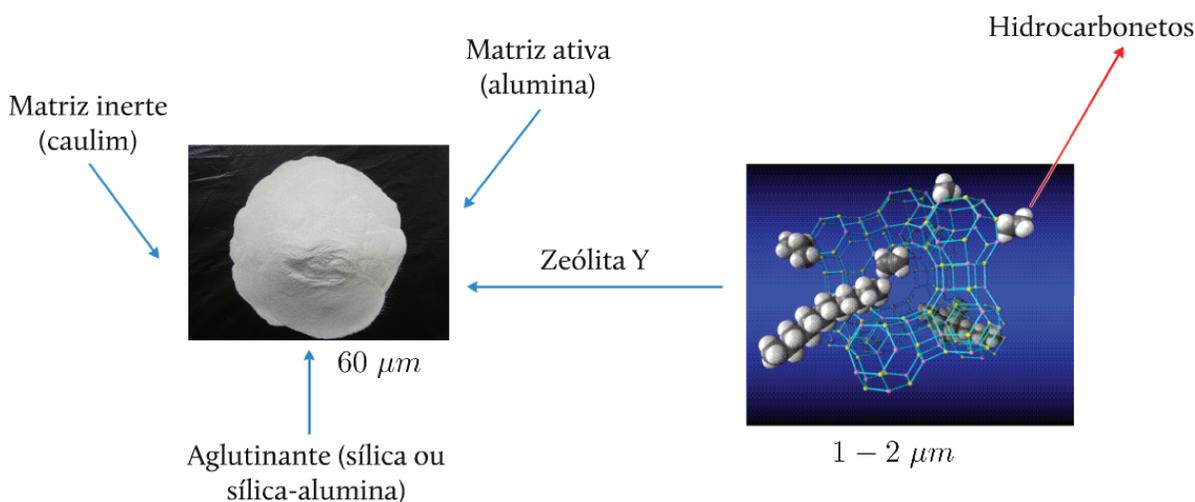


Figura 2.3: *Composição de catalisadores para processos de FCC.*

Usualmente, os catalisadores comerciais para processos de craqueamento catalítico são fabricados, utilizando zeólitas de 1 – 2 μm , dispersas em uma matriz amorfa de sílica – alumina, formando partículas de 60 μm . As zeólitas são extremamente ativas, especialmente, em reações de conversão de hidrocarbonetos, e suas dimensões regulares de poro torná-las seletivas, para que as moléculas sejam adsorvidas ou convertidas (BAYRAKTAR e KUGLER, 2003).

A desativação destes catalisadores ocorre de maneira reversível, como resultado de reações laterais que eventualmente produzem coque, e de maneira irreversível, devido a contaminantes

presentes na matéria-prima ou pela perda de aluminato no catalisador de zeólita.

Durante o processo de FCC, uma porção significativa de matéria-prima é transformada em coque. Este coque desativa temporariamente os sítios ativos do catalisador por envenenamento, obstrução de poros ou ambos; dando como resultado uma perda de atividade considerável. A desativação de catalisadores é inevitável, mas algumas das suas consequências podem ser impedidas ou retardadas (FORZATTI e LIETTI, 1999). Para recuperar sua atividade, os catalisadores FCC são continuamente recirculados entre o reator *riser* e o regenerador. No regenerador, o coque é convertido em CO , CO_2 , H_2O , NO_x e SO_x .

2.4.1 Modos de desativação

A desativação de catalisadores para Craqueamento Catalítico Fluidizado, pode ter dois tipos de causas: físicas e químicas. A primeira contém fenômenos como sinterização (perda de superfície ativa através da modificação estrutural do catalisador), oclusão (obstrução), perda de superfície ativa, entre outros.

No entanto, os catalisadores de zeólita utilizados industrialmente são suficientemente estáveis para evitar aqueles fenômenos, nas condições de operação para as quais foram desenhados. De maneira similar acontece com os catalisadores para craqueamento: a sua estabilidade física permite um funcionamento contínuo durante vários meses. De fato, as causas químicas são o principal problema e podem ser subdivididas em três categorias (CERQUEIRA *et al.*, 2008):

- *Degradação química.* É a reação de um componente com a fase catalítica, causando a destruição ou perda de reatividade do catalisador. Os agentes principais são os metais alcalinos que neutralizam os sítios ácidos e o vapor que causa a perda de aluminato das zeólitas.
- *Envenenamento.* Expressa a adsorção irreversível de impurezas sobre os sítios ativos do catalisador. Isto leva à redução permanente da atividade. No processo de FCC, os principais venenos são o nitrogênio básico e o coque.
- *Incrustações.* Sob esta denominação encontraram-se todos os fenômenos de deposição de coque e de materiais inorgânicos, como metais. Estes compostos bloqueiam a estrutura porosa e o acesso aos sítios ativos. Em processos de FCC, este tipo de desativação ocorre exclusivamente devido a deposição de coque.

Em processos de craqueamento catalítico Fluidizado, a regeneração do catalisador é atingida pela combustão com ar. Por tanto, todos os fenômenos de desativação podem ser agrupados em duas categorias: aqueles que podem ser removidos por combustão (reversíveis) e os catalisadores que devem ser substituídos após certo número de ciclos (irreversíveis).

2.4.2 Desativação reversível – coque

A desativação de catalisadores FCC devido ao coque é causada por envenenamento de sítios ácidos ou por obstrução de poro. No primeiro caso, uma molécula de coque bloqueia um sítio ativo afetando a seletividade da reação. O efeito de desativação é mais pronunciado no caso de obstrução de poro, onde uma molécula de coque bloqueia o acesso dos reagentes para mais de um sítio ativo.

Antes da obstrução dos poros, as moléculas podem se distribuir de maneira homogênea ao longo dos cristais de zeólita, sendo mais concentrado na superfície externa (boca dos poros). Se este for o caso, o diâmetro efetivo dos poros é reduzido e a resistência à difusão dos reagentes aumenta. quando se tem conteúdo de coque alto, as moléculas pesadas de coque podem se acumular na saída e bloquear as moléculas de reagentes nas entradas do poro.

2.4.3 Caracterização do coque

O coque pode ser definido como todos os compostos com uma razão de hidrogênio para carbono $H/C = 0,3 - 1,0$, esta faixa indica que a maioria do coque esta composto de espécies poliaromáticas (BAYRAKTAR e KUGLER, 2003). Em processos de refino, o coque pode ser definido também como o conjunto de subprodutos retidos dentro das partículas de catalisador após a reação. A retenção daquelas moléculas é devido à sua baixa volatilidade e adsorção em sítios ácidos.

As propriedades do coque, tais como teor, natureza e localização durante o processo de FCC, é afetado pela composição da alimentação, tipo de catalisador e condições de reação. Estas propriedades fornecem alguma ideia sobre o desempenho do catalisador FCC, e além disso, têm uma importante função na cinética de combustão durante o processo de regeneração. Portanto, é importante um estudo detalhado das propriedades do coque, para desenvolver novos catalisadores e melhorar o processo industrial de FCC.

Neste sentido, BAYRAKTAR e KUGLER (2003), examinaram experimentalmente amostras de catalisadores contendo coque na sua superfície, pela técnica de Oxidação por Temperatura Programada (TPO), para determinar as diferenças no teor e a natureza do coque.

Um estudo detalhado de caracterização de um catalisador comercial gasto proveniente do processo de craqueamento catalítico, mostra que o coque está constituído principalmente, por componentes aromáticos condensados. Estas moléculas estão localizadas nos mesoporos da matriz do catalisador (CERQUEIRA *et al.*, 2005). É interessante salientar que, a pesar de apresentar um teor de carbono na faixa de $0,7 - 1,5\%$ em peso, os catalisadores comerciais de craqueamento catalítico ainda tem alguma atividade (SPRETZ e SEDRAN, 2001).

2.4.4 Tipos de coque

Em processos de Craqueamento Catalítico Fluidizado são identificados principalmente quatro tipos de coque :

- Coque catalítico: Provem da condensação e desidrogenação.
- Coque térmico: Formado por um mecanismo de radicais livres. É importante na reação a temperaturas elevadas e nos rendimentos de hidrogênio e menos importante do que o coque catalítico, devido ao baixo grau de craqueamento térmico em condições típicas de FCC.
- Coque aditivo: provem de moléculas pesadas de coque que já estão presentes na alimentação.
- Coque contaminante: Provem da desidrogenação catalisada por níquel (*Ni*), ferro (*Fe*) e vanádio (*V*).

A formação de coque catalítico está influenciada principalmente por quatro fatores:

- Propriedades da alimentação: Resultados mostram que a presença de alcenos e compostos aromáticos na alimentação do regenerador aumentam substancialmente a taxa de formação de coque (CERQUEIRA *et al.*, 2001).
- Condições de operação: A temperatura tem uma função importante tanto na taxa de formação quanto na composição do coque. Com temperaturas perto de 250°C a razão *H/C* é similar à dos reagentes, e as moléculas de coque formadas são altamente dependentes da alimentação. Por outro lado, às altas temperaturas (relevantes para o caso do processo FCC), o coque é altamente poli-aromático (baixa razão *H/C*), e a natureza dos reagentes não é tão relevante. Com respeito à pressão, devido a sua natureza bimolecular, as reações de formação de coque são favorecidas pelas altas pressões parciais dos reagentes.
- Acidez do catalisador: A massa específica do sítio ácido é também importante na formação de coque. Com a proximidade dos sítios ácidos ocorrerá uma formação rápida de coque e, portanto, desativação do catalisador.
- Estrutura porosa do catalisador: No caso das zeólitas, a estrutura do poro é o parâmetro mais importante para determinar a composição do coque formado a altas temperaturas. Zeólitas com cadeias curtas formam moléculas pequenas como antracenos e pirenos, enquanto que, zeólitas com cadeias longas permitem a produção de compostos mais volumosos.

2.5 Combustão de Coque

No processo de regeneração, a combustão pode ser total, onde todo o carbono do coque é transformado em CO_2 , sendo liberado diretamente na atmosfera, como parte dos gases de combustão; ou parcial, onde o gás de combustão que contém uma mistura de CO e CO_2 passa por uma caldeira para completar a queima de CO aproveitando a energia na geração de vapor. Entre os gases de combustão que são emitidos para a atmosfera estão: O_2 , N_2 , CO , CO_2 , NO_x e SO_x (RONCOLATTO, 2007).

Os mecanismos e a cinética da regeneração têm sido pesquisados desde os anos 40 e vários estudos estão publicados na literatura especializada. No entanto, nos processos de FCC a introdução de zeólitas como catalisadores permite a operação do regenerador a temperaturas de até 800°C e um conteúdo de coque residual abaixo de 0,05% após a regeneração devido à sua alta atividade e estabilidade térmica (DIMITRIADIS *et al.*, 1998; WANG *et al.*, 1986).

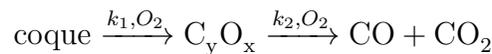
No início da reação de combustão, a taxa de CO_2 é muito baixa e aumenta rapidamente até um pico de fração mássica com o proceder da reação. Logo após o passo pelo valor máximo atingido, esta taxa começa declinar exponencialmente com o tempo de reação, apresentando características de uma reação com cinética de primeira ordem (WANG *et al.*, 1986).

WANG *et al.* (1986) analisaram a combustão de coque depositado em catalisadores de zeólita para craqueamento catalítico utilizando os modelos cinéticos mostrados a seguir:

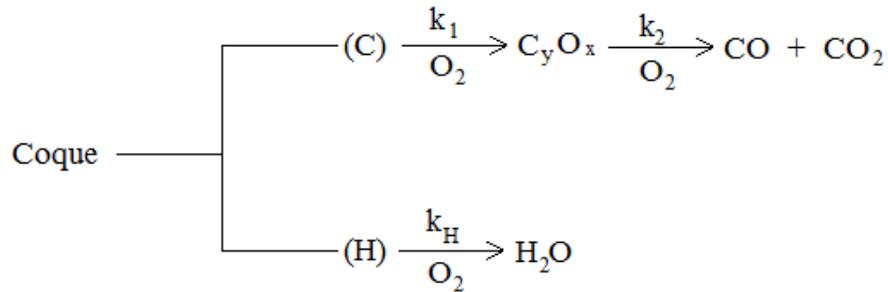
(i) Modelo de reação simples



(ii) Modelo de reação em série



Finalmente eles propuseram um modelo cinético de tipo série consecutivo com o intuito de unificar a análise de combustão de Carbono (C) e Hidrogênio (H) no coque para a regeneração de catalisadores de craqueamento catalítico, como mostrado a seguir:



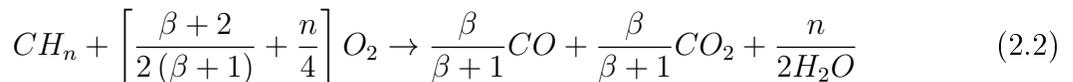
REN *et al.* (2007), examinaram o comportamento da combustão de amostras de coque derivadas do óleo *Nielburg* e seus asfaltenos, às diferentes temperaturas, utilizando “Análise Termo – Gravimétrica” (TGA). Eles encontraram que a reatividade do coque é inversamente proporcional à temperatura.

O processo de FCC é uma das maiores fontes individuais de emissão de CO_2 porque representa 30% das emissões totais em uma refinaria. Após a reação, o coque está presente no catalisador em uma quantidade de 1 – 2 % peso (SANTOS *et al.*, 2008). Por razões ambientais e de operação, as indústrias de refino começaram a usar catalisadores de zeólita baseados em platina ou outros aditivos, com o objetivo de minimizar as emissões de CO dos gases de combustão.

DIMITRIADIS *et al.* (1998), realizaram um estudo experimental da cinética de combustão de coque em um catalisador FCC de zeólita com e sem platina (Pt), em uma faixa de temperatura de $550^\circ - 710^\circ C$, usando o modelo cinético tipo (*i*) de WANG *et al.* (1986). Os autores validaram a expressão da taxa cinética mostrada na equação 2.1.

$$-\frac{dC_C}{dt} = kP_{O_2}C_C \quad (2.1)$$

ARANDES *et al.* (1999) estudaram a combustão de coque depositado em um catalisador industrial de craqueamento catalítico usando calorimetria diferencial de varredura e o seguinte modelo cinético:



Onde, CH_n é o coque e β é a razão molar, CO/CO_2 , na corrente de produtos da combustão.

Eles encontraram que a razão H/C do coque afeta consideravelmente o calor de combustão que também depende das condições da reação (composição da alimentação, tempo de contato e razão C/O). No entanto, a variável de maior incidência no calor de combustão do coque é

a temperatura de combustão; o calor de combustão diminui quando a temperaturas aumenta como consequência da diminuição da razão CO_2/CO nos gases de combustão.

2.6 Emissões de NO_x em Regeneradores FCC

Para alcançar a combustão completa dentro de um regenerador, é necessário um excesso considerável de oxigênio, o que reduz a capacidade de queima de coque e aumenta as emissões de NO_x (SAPRE *et al.*, 1990).

2.6.1 Óxidos de nitrogênio – NO_x

NO_x é uma mistura de gases composta de nitrogênio e oxigênio em diversas quantidades. A Tabela 2.2 apresenta o conjunto de compostos NO_x e suas propriedades.

Tabela 2.2: Conjunto de óxidos de nitrogênio. Fonte: GU (2003).

Nome	Fórmula	Propriedades
Óxido nitroso	N_2O	Gás incolor, solúvel em água
Óxido nítrico	NO	Gás incolor
Dióxido de dinitrogênio	N_2O_2	Levemente solúvel em água
Trióxido de dinitrogênio	N_2O_3	Sólido preto, solúvel em água, decompõe-se em água
Dióxido de nitrogênio	NO_2	Gás vermelho-marrom
Tetróxido de dinitrogênio	N_2O_4	Muito solúvel em água, decompõe-se em água
Pentóxido de dinitrogênio	N_2O_5	Sólido branco, muito solúvel em água, decompõe-se em água

Dois dos óxidos de nitrogênio mais significativos toxicologicamente são NO e NO_2 . O NO é um gás de cheiro doce acentuado à temperatura ambiente, enquanto que o NO_2 tem cheiro forte e à temperatura ambiente é um líquido, tornando-se um gás marrom – avermelhado acima de $70^\circ F$.

Eles são também os principais óxidos de nitrogênio formados durante a combustão de coque em regeneradores FCC.

2.6.2 Formação de NO_x em um regenerador FCC

Os óxidos de nitrogênio formados em processos de combustão são definidos pelos diferentes mecanismos dos quais eles surgiram. Portanto, são nomeados como NO_x térmico, NO_x combustível e NO_x pontual.

O NO_x térmico é formado por uma série de reações químicas em que o oxigênio e o nitrogênio se dissociam no ar de combustão e, em consequência, reagem para formar NO_x , às temperaturas muito altas.

O NO_x pontual é uma forma de NO_x térmico, formado a partir do nitrogênio molecular no ar, reagindo nas regiões ricas em combustível. Este Nitrogênio oxida-se junto com o combustível e torna-se NO_x durante a combustão. A contribuição do NO_x pontual sobre o NO_x total é desprezível na maioria dos processos de combustão (GU, 2003).

O NO_x combustível é formado pela oxidação dos compostos de nitrogênio na fase gasosa presentes no combustível, e tem a maior contribuição na formação de NO_x dentro do regenerador FCC, por isso será detalhado a seguir.

Navier-Stokes

NO_x Combustível

Além do coque, o nitrogênio orgânico também é depositado no catalisador durante as reações de craqueamento e é predominante principalmente na presença de alimentação pesada, a qual contém altos níveis de compostos aromáticos e nitrogênio (DISHMAN *et al.*, 1998).

ZHAO *et al.* (1997) sugerem que existe uma analogia entre o processo de regeneração (combustão de coque) e a combustão de carvão em um leito fluidizado. Então, seguindo a sua sugestão, espera-se que o nitrogênio depositado no catalisador FCC, provavelmente apresente uma transformação similar à da combustão de carvão, mostrado na Figura 2.4.

A partir das análises químicas feitas ao nitrogênio, os autores encontraram que o alto excesso de ar e o uso excessivo de promotores de combustão como aditivos baseados em platina, poderiam gerar grandes emissões de NO_x .

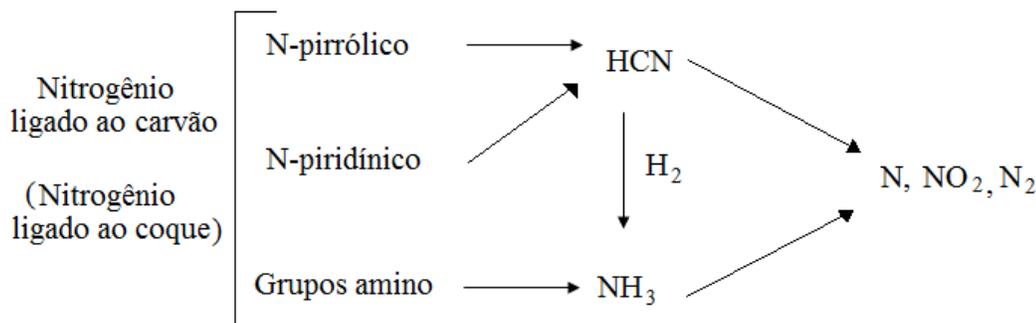


Figura 2.4: Diagrama esquemático dos mecanismos de formação de NO_x . Fonte adaptada: ZHAO *et al.* (1997).

WANG *et al.* (2009), simularam a combustão de carvão utilizando um modelo tridimensional para a fluidodinâmica e a cinética. A ferramenta utilizada pelos autores é a técnica de Fluidodinâmica Computacional. Eles compararam os resultados da simulação com dados experimentais de um tipo colombiano de carvão. Este trabalho experimental foi realizado por OCAMPO *et al.* (2003)

A alimentação para as unidades de FCC está composta principalmente por naftenos aromáticos e alcenos. Não obstante, além dos hidrocarbonetos, a alimentação para o processo de FCC contém também quantidades não desprezíveis de oxigênio (0 – 2%), enxofre (0 – 7,5%) e nitrogênio (0–0,4%), cada um com suas propriedades químicas correspondentes (CERQUEIRA *et al.*, 2008).

BARTH *et al.* (2004) realizaram a caracterização de depósitos carbonáceos de um catalisador gasto proveniente do processo de FCC, usando técnicas de espectroscopia de massas e tendo como base os dados de alimentação de uma refinaria europeia que contém 0,15% em peso de N_2 e 0,075% em peso de N . A Figura 2.5 apresenta os compostos que contém nitrogênio na alimentação da maioria das unidades de FCC. Esta alimentação corresponde principalmente à aromáticos policíclicos derivados do pirrol tais como alquilcarbazóis, alquilbenzocarbazóis, alquilquinolinas, entre outros.

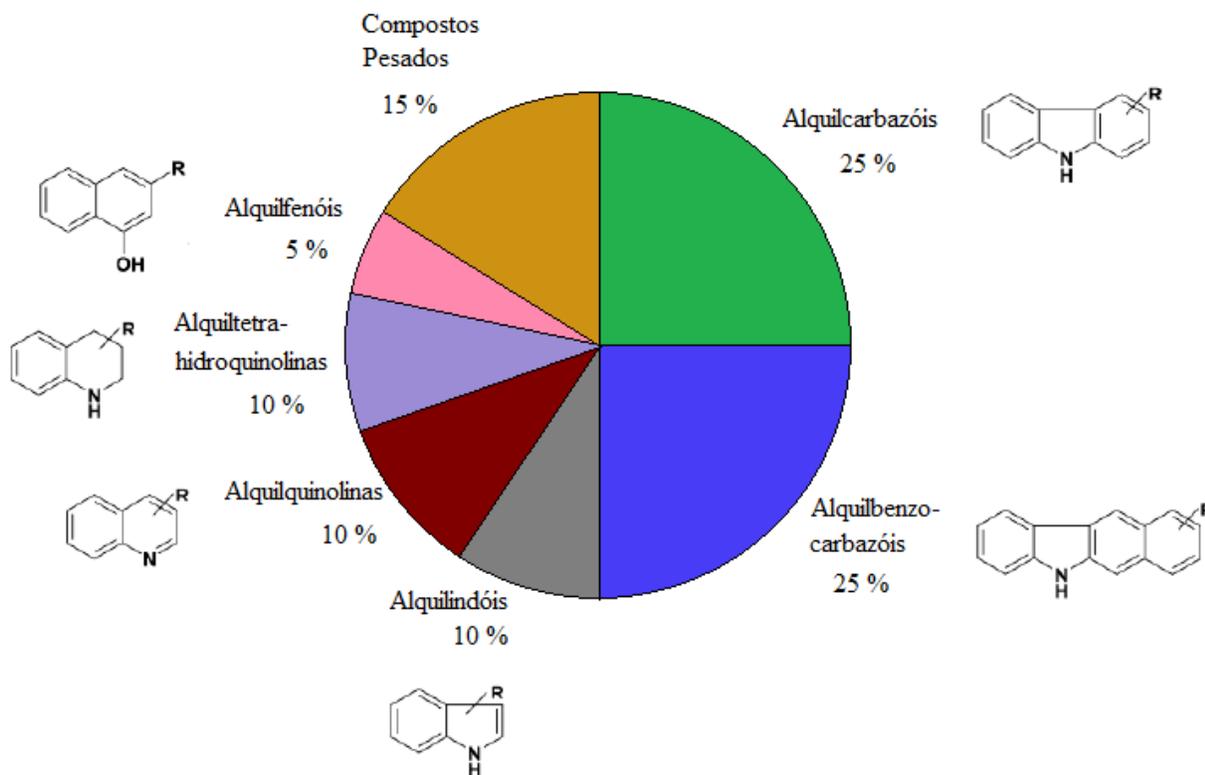


Figura 2.5: Compostos que contém nitrogênio na alimentação de uma refinaria europeia. Fonte adaptada: BARTH *et al.* (2004).

Os autores encontraram que durante a regeneração oxidativa, estes compostos de cadeia longa de nitrogênio são convertidos em compostos menores de tipo carbazol e quinolina. Também encontraram que com o aumento da temperatura de oxidação, as espécies de coque contendo o nitrogênio menor, são acumuladas na superfície do catalisador, e que, acima de $550^\circ C$ as moléculas de tipo pirrol e derivados de piridina são convertidos em N_2 e NO (na fase diluída do regenerador, onde a temperatura é superior de $700^\circ C$), reduzindo os compostos intermediários de nitrogênio como NH_3 e HCN .

No processo de FCC, os compostos contendo nitrogênio e NO_x podem-se apresentar de três formas:

- *Espécies que contém compostos de nitrogênio na alimentação:* são aquelas espécies que vem junto da matéria-prima (compostos aromáticos e alcenos), para processos de craqueamento catalítico.
- *Compostos de nitrogênio formado junto com a formação de coque na superfície do catalisador:* Durante as reações endotérmicas de craqueamento, apresenta-se formação de NO_x .
- *Nitrogênio que é transformado durante o processo de regeneração:* na etapa de regeneração, há formação de NO_x no decorrer da combustão de coque.

Vários autores têm analisado experimentalmente as rotas de formação de compostos NO_x em catalisadores gastos provenientes de plantas piloto de craqueamento catalítico, e proposto seu respectivo mecanismo de formação de NO_x para processo de FCC (BABICH *et al.*, 2005; HARDING *et al.*, 2001; STEVENSON *et al.*, 2005). Para o caso de regeneradores, a rota proposta de formação de compostos de nitrogênio é mostrada na Figura 2.6.

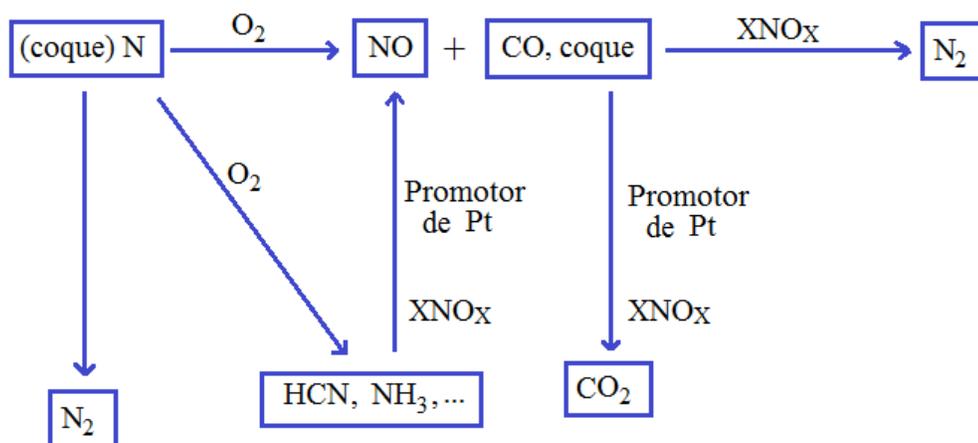


Figura 2.6: Mecanismo de reação expandido da formação de NO_x no processo FCC. Fonte adaptada: HARDING *et al.* (2001).

FALTZI *et al.* (2007) analisaram as emissões nocivas provenientes de uma unidade de FCC, fazendo simulações numéricas do escoamento reativo gás – sólido no regenerador, usando técnicas de Fluidodinâmica Computacional, especificamente o *software* comercial FLUENT® V6.0.

Os autores realizaram a descrição espacial do escoamento multifásico das fases sólida (coque depositado nas partículas de catalisador) e gasosa (mistura de gases) dentro do regenerador, usando o modelo Euleriano – Euleriano para estudar a transferência de calor entre as fases e a transferência de massa devido à reação química entre as espécies das fases homogênea (gás – gás) e heterogênea (coque – gás).

2.7 Experimentação Numérica

Existem três metodologias fundamentais para análises de problemas de engenharia:

- Métodos analíticos
- Métodos numéricos (experimentação numérica)
- Experimentação no laboratório.

Os métodos analíticos e numéricos fazem parte dos métodos teóricos, no sentido que os dois têm o objetivo de resolver as equações diferenciais do modelo matemático. A diferença radica na complexidade das equações que cada método consegue resolver. Os métodos analíticos são aplicados geralmente à geometrias e condições de contorno simples.

Em relação à experimentação no laboratório, a grande vantagem corresponde ao fato de trabalhar com a configuração real do equipamento e do processo submetido às análises. No entanto, isso envolve um alto custo e algumas vezes, o experimento não pode ser realizado por questões de segurança ou pela dificuldade de reproduzir as condições reais.

A experimentação numérica, praticamente, não apresenta restrições; sendo capaz de resolver problemas com geometrias complexas e condições de contorno gerais; gerando resultados com relativa rapidez.

Por isso, se faz necessário aplicar em engenharia uma associação adequada entre experimentação numérica e experimentação no laboratório, resultando em um projeto de maior qualidade e rentabilidade (MALISKA, 2004).

2.7.1 Fluidodinâmica Computacional (CFD)

A Fluidodinâmica Computacional é uma técnica da dinâmica dos fluidos onde são utilizados os princípios de conservação e as equações rigorosas de movimento do fluido (Navier-Stokes), junto com modelos especializados de turbulência. Esses modelos são mais rigorosos e, portanto, mais aceitáveis que os modelos empíricos.

Os modelos empíricos são aproximações que agrupam diferentes fenômenos para eliminar um número desconhecido de parâmetros. Por esta razão, estes modelos não são confiáveis e portanto, não devem ser generalizados.

Os modelos de CFD podem ser divididos em dois grupos: modelo Euleriano – Euleriano, onde as fases sólida e gasosa são consideradas como fluidos contínuos e interpenetrantes, e o modelo Euleriano – Lagrangiano, onde o gás é considerado como uma fase fluida e o sólido como uma fase discreta, este modelo calcula a trajetória de cada partícula individual, utilizando a segunda lei de Newton. A interação entre as partículas pode ser descrita pela energia potencial ou a dinâmica das colisões.

Este método tem a vantagem de conhecer exatamente a trajetória das partículas e as variáveis do sistema. No entanto, para obter esta informação é necessário um esforço computacional muito alto, ainda mais quando os campos de velocidade do sólido e do gás são acoplados.

A diferença básica entre os dois modelos é que o sistema de referência Euleriano – Lagrangiano segue o movimento das partículas, enquanto que, o sistema de referência Euleriano – Euleriano encontra-se fixo em relação ao sistema.

A técnica de CFD tem evoluído desde um pequeno e fechado grupo de entusiastas até uma grande e promissória empresa. Os avanços na pesquisa utilizando CFD como ferramenta computacional aumentam rapidamente assim como os seus campos de ação.

Algumas das muitas aplicações de CFD são mostradas a seguir (CFX, 2006):

- Processos industriais: Tanques de mistura, reatores químicos.
- Saúde e segurança: efeitos do fogo e da fumaça nas pessoas.
- Indústria automobilística: Modelagem da combustão e aerodinâmica do automóvel.
- Eletrônica: Transferência de calor dentro e ao redor das placas de circuitos eletrônicos. *Navier-Stokes*
- Meio ambiente: Dispersão de contaminantes no ar ou na água.
- Potencia e energia: Otimização de processos de combustão.
- Ciência médica: Escoamento através de vasos sanguíneos.

Os códigos de CFD descrevem escoamentos de fluidos baseados nas equações de conservação de massa, energia e quantidade de movimento, utilizando diferentes estratégias de solução para as equações básicas e os modelos físicos (BAI *et al.*, 1998).

Alguns trabalhos para salientar sobre o processo de regeneração utilizando fluidodinâmica computacional, são nomeados a seguir: SAPRE *et al.* (1990), MOREIRA (2002), FALTZI *et al.* (2007), SCHWARZ e LEE (2007) e CAO *et al.* (2008).

2.7.2 Malhas Computacionais

Uma malha computacional é definida como a representação discreta de um determinado domínio de solução e também como os locais ou volumes de controle em que as variáveis são calculadas. Estes volumes podem ter diversas formas onde as principais são hexaedros e tetraedros (diagramas (a) e (b) da Figura 2.7).

Existem dois tipos de malhas: malhas estruturadas e malhas não estruturadas. Uma malha estruturada tem famílias de linhas identificadas no plano cartesiano e cada volume interno tem o mesmo número de vizinhos. Nas malhas não estruturadas cada volume de controle pode ter um número variável de elementos vizinhos, tornando-a adaptável a geometrias complexas, mas com um alto esforço computacional (MALISKA, 2004).

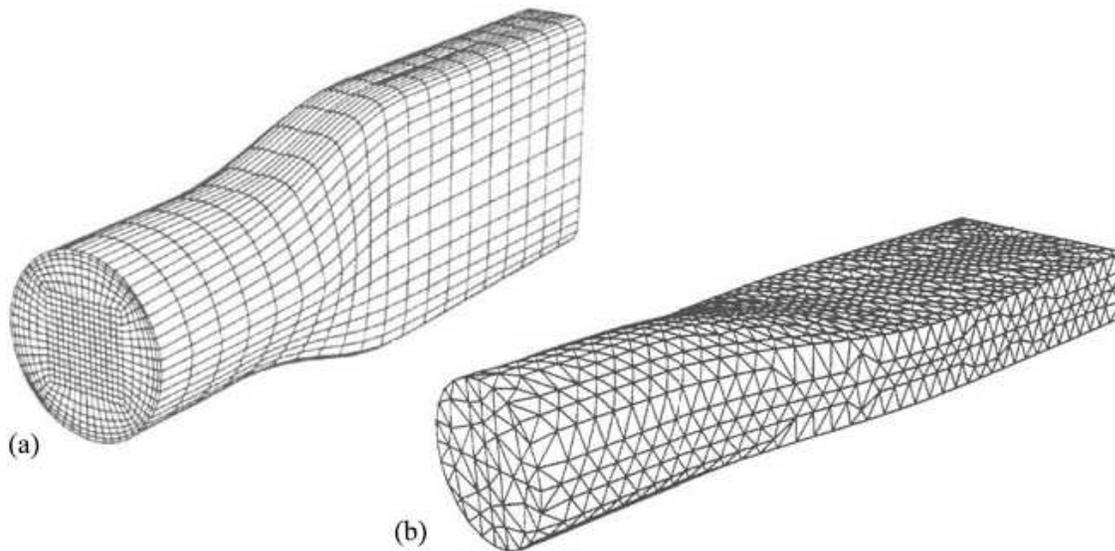


Figura 2.7: Tipos de malha computacional (a) hexaédrica (b) tetraédrica. Fonte: RANADE (2002).

Parâmetros que determinam a qualidade de uma malha hexaédrica

- a) **Determinante:** Calcula a deformação dos elementos da malha. Isto é, calcular primeiro o jacobiano de cada hexaedro e depois normalizar o determinante da matriz. O valor do determinante encontra-se em uma faixa entre 0 e 1, onde 1 (um) representa um cubo perfeito, enquanto que 0 (zero) representa um cubo totalmente invertido com volume negativo. Em geral para a maioria dos problemas de Fluidodinâmica Computacional (CFD) é aceitável um valor maior a 0,3 (ICEM, 2009).
- b) **Ângulo:** Verifica o desvio do ângulo interno máximo de 90 graus para cada um dos elementos. Existem diferentes tipos de tolerância para a verificação do ângulo interno, dependendo do *software* utilizado. Se os elementos são distorcidos e os ângulos internos são pequenos, a precisão da solução diminuirá. Um valor aceitável para o ângulo deve estar acima de 27°

2.7.3 Discretização das equações de Navier-Stokes

As equações de *Navier-Stokes*⁴ são equações diferenciais parciais não lineares que descrevem o escoamento de fluidos Newtonianos. Estas equações permitem determinar os campos de velocidade e de pressão em um escoamento. Para aplicar a equação de *Navier-Stokes*, é necessário fazer algumas suposições sobre os fluidos. A primeira é que um fluido é um meio contínuo. Outra hipótese necessária é que todas as variáveis de interesse tais como pressão, velocidade, densidade, temperatura, entre outras, são "diferenciáveis" (isto é, não tem transição de fase).

A solução analítica das equações de Navier-Stokes é praticamente aplicável para escoamentos simples em condições simplificadas, por isso, para a solução de escoamentos reais em engenharia opta-se por substituir as equações por aproximações algébricas de forma que possam ser calculadas por um método numérico (CFX, 2006).

A metodologia de solução numérica baseada em volumes de controle⁵ consiste em três passos fundamentais:

- Divisão do domínio de solução em volumes de controle mediante o uso de uma malha computacional.
- Integração das equações que regem o escoamento para cada volume de controle, convertendo-as em equações algébricas das variáveis discretas dependentes ("desconhecidas"), tais como velocidades, pressão e escalares de conservação.

⁴Denominadas assim após Claude-Louis Navier e George Gabriel Stokes desenvolverem um conjunto de equações que descreveriam o movimento das substâncias fluidas tais como líquidos e gases.

⁵Esta metodologia será detalhada no Capítulo 4.

- Linearização das equações discretizadas e solução do sistema linear de equações para atualizar os valores das variáveis dependentes.

2.7.4 Acoplamento Pressão – Velocidade

Esta técnica emprega um algoritmo que faz parte dos *métodos de projeção*, onde a restrição de conservação da massa (continuidade), no campo de velocidades é alcançada através da resolução de uma equação de pressão (ou correção da pressão), derivada da equação de continuidade e das equações de quantidade de movimento.

Sempre que as equações que regem o escoamento sejam não lineares e acopladas uma à outra, o processo de solução envolve iterações onde todo o conjunto de equações é resolvido repetidamente até atingir a convergência (CHORIN, 1968).

A técnica de acoplamento Pressão – Velocidade é usada principalmente para o escoamento de fluido incompressíveis e levemente compressíveis com velocidades moderadas.

Existem dois tipos de algoritmos como mostrado na Figura 2.8:

- Algoritmo segregado (separado): Neste algoritmo as equações são resolvidas sequencialmente (uma após a outra). O requerimento computacional é pouco mas a convergência é relativamente baixa.
- Algoritmo acoplado: O sistema de equações é resolvido em conjunto. Neste caso, a convergência melhora significativamente, comparada com o método segregado; no entanto, o requerimento computacional é de 1,5 a 2 vezes maior.

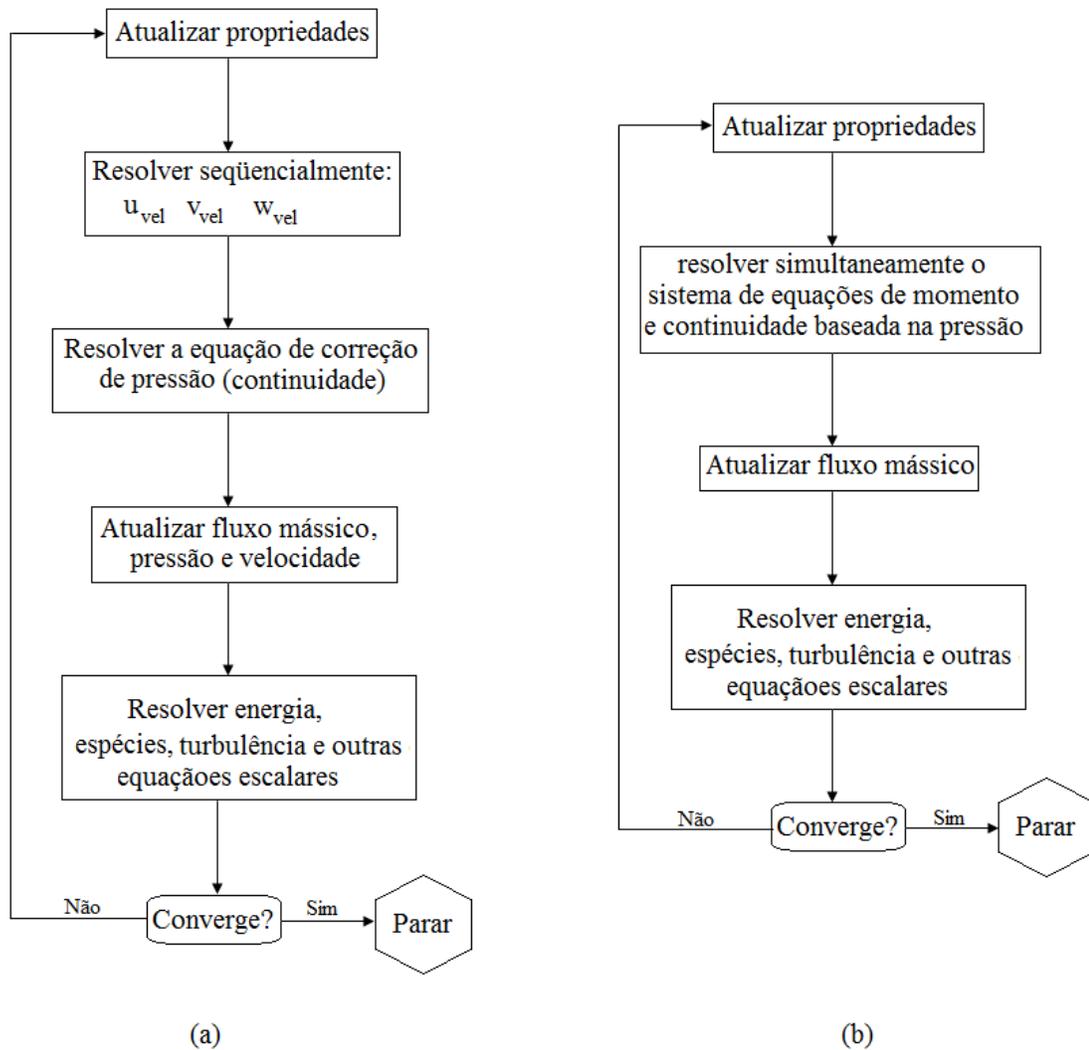


Figura 2.8: Fluxograma dos métodos de solução do solver baseado na pressão (a) algoritmo segregado (b) algoritmo acoplado. Fonte adaptada: FLUENT (2009).

Capítulo 3

MODELAGEM MATEMÁTICA

3.1 Introdução

O termo *escoamento multifásico* é usado geralmente para denotar o escoamento de um fluido que contém mais de uma fase ou componente (BRENNEN, 2006). Também é possível defini-lo como sistemas em que diferentes fases fluidas e/ou sólidas estão presentes simultaneamente; os fluidos podem ser diferentes fases da mesma substância ou fases e substâncias diferentes interagindo entre eles (PROSPERETTI e TRYGGVASON, 2008).

O comportamento e a forma das interfases em uma mistura multifásica descrevem o que se chama *regime de escoamento* ou *padrão de escoamento*. Existem forças concorrentes ou mecanismos que ocorrem ao mesmo tempo, dentro do fluido multifásico; o equilíbrio entre essas forças determina o padrão de escoamento. Os fatores que definem este regime de escoamento são:

- Propriedades da fase, frações de volume e velocidades.
- Pressão e temperatura de operação.
- Diâmetro, forma, inclinação e rugosidade do tubo.
- Presença de qualquer tipo de trabalho à montante ou à jusante (curvas, válvulas, uniões em forma de T, entre outros).
- Tipo de escoamento: estado estável, pseudo-estável ou transiente.

Existem quatro tipos de modelos de escoamento multifásico (FALCONE *et al.*, 2009):

- i) Empírico:* Os dados do gradiente de pressão e fração de vazio estão relacionados com variáveis do sistema através de equações empíricas. Estes modelos só se aplicam em um número limitado de condições. São relativamente simples e rápidos.

- ii) Fenomenológico:* Feitas observações dos padrões de escoamento, os modelos são construídos com leis de fechamento adequadas para representar o escoamento em função das características padrão.
- iii) Multi-fluido:* As equações formais que regem o escoamento (massa, energia e quantidade de movimento) são resolvidas junto com as leis de fechamento (geralmente baseadas em dados empíricos) para cada fluido, levando em conta as interações.
- iv) Monitoramento da interfase:* esta modelagem permite calcular os detalhes da estrutura interfacial através de diversas técnicas.

3.2 Modelo Fluidodinâmico

A descrição do escoamento multifásico como uma contínua interpenetração das fases (modelo Euleriano – Euleriano) incorpora o termo “*fração de volume da fase*”. A fração de volume representa o espaço ocupado por cada fase, e as leis de conservação de massa e de quantidade de movimento serão satisfeitas para cada fase individualmente, cumprindo-se a seguinte condição:

$$\sum_{q=1}^n \alpha_q = 1 \quad (3.1)$$

3.2.1 Equações de Continuidade

As equações de continuidade para a fase gasosa e a fase sólida estão representadas por:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_g \rho_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g) = 0 \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_s \rho_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \vec{v}_s) = 0 \quad (3.3)$$

Onde \vec{v} corresponde a velocidade de cada fase, os subscritos g e s representam a fase gasosa e a fase particulada respectivamente. Não foi considerada a transferência de massa entre as fases.

3.2.2 Equações de Quantidade de Movimento

As equações de quantidade de movimento para a fase gasosa e a fase sólida estão representadas por:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g \vec{v}_g) = -\alpha_g \nabla p + \nabla \cdot \left[\alpha_g \mu_g \left(\nabla \vec{v}_g + (\nabla \vec{v}_g)^T \right) \right] + \alpha_g \rho_g \vec{g} + K_{sg} (\vec{v}_s - \vec{v}_g) \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_s \rho_s \vec{v}_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \vec{v}_s \vec{v}_s) = -\alpha_s G \nabla \alpha_s + \nabla \cdot \left[\alpha_s \mu_s \left(\nabla \vec{v}_s + (\nabla \vec{v}_s)^T \right) \right] + \alpha_s \rho_s \vec{g} + K_{sg} (\vec{v}_g - \vec{v}_s) \quad (3.5)$$

Em que μ representa a viscosidade, \vec{g} a aceleração da gravidade, p a pressão, G o módulo de elasticidade e K_{sg} a transferência de quantidade de movimento na interfase, que possui a seguinte forma geral (GIDASPOW, 1994):

$$\left\{ \begin{array}{l} K_{sg} = 150 \frac{\alpha_s (1 - \alpha_g) \mu_g}{\alpha_g d_s^2} + 1,75 \frac{\alpha_s \rho_g |\vec{v}_s - \vec{v}_g|}{d_s} \quad |\alpha_g \leq 0,8 \\ K_{sg} = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_s \alpha_g \rho_g |\vec{v}_s - \vec{v}_g|}{d_s} \alpha_g^{-2,65} \quad |\alpha_g > 0,8 \end{array} \right. \quad (3.6)$$

Onde, d_s é o diâmetro das partículas da fase sólida e C_D é o coeficiente de arraste, o qual é baseado no número de Reynolds relativo (Re_s).

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{24 (1 + 0,15 Re_s^{0,687})}{Re_s} \quad |Re_s \leq 1000 \\ 0,44 \quad |Re_s > 1000 \end{array} \right. \quad (3.7)$$

O número de Reynolds relativo está representado por:

$$Re_s = \frac{\rho_g |\vec{v}_s - \vec{v}_g| d_s}{\mu_g} \quad (3.8)$$

O modulo de elasticidade dado por GIDASPOW (1994) é mostrado a seguir:

$$G = \exp [C_G (\alpha_s - \alpha_{s,max})] \quad (3.9)$$

Onde

$\alpha_{s,max}$ = fração volumétrica máxima da fase particulada.

Para esferas monodispersas, o limite de empacotamento encontra-se ao redor de 0,63.

3.2.3 Equação de Energia

Para descrever a conservação de energia pelo modelo Euleriano–Euleriano, pode ser escrita uma equação de entalpia para cada fase:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_g \rho_g H_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g H_g) = \nabla \cdot (\alpha_g \lambda_g \nabla T_g) + \gamma (T_s - T_g) + \alpha_g \rho_g \sum_r \Delta H_r \frac{\partial C_r}{\partial t} \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_s \rho_s H_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \vec{v}_s H_s) = \nabla \cdot (\alpha_s \lambda_s \nabla T_s) + \gamma (T_g - T_s) \quad (3.11)$$

Onde

H = Entalpia específica

T = Temperatura

γ = Coeficiente de troca térmica entre as fases

λ = Condutividade térmica

O coeficiente de troca térmica entre as fases é modelado usando a seguinte correlação:

$$\gamma = \frac{Nu\lambda}{d_s} \quad (3.12)$$

Para o caso de escoamentos multifásicos, o número de Nusselt é determinado pela seguinte correlação (RANZ e MARSHAL, 1952):

$$Nu = 2,0 + 0,6Re_s^{1/2}Pr^{1/3} \quad (3.13)$$

3.2.4 Transporte de Espécies

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g Y_{i,g})}_I + \underbrace{\nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g Y_{i,g})}_{II} = \underbrace{\alpha_g R_{i,g}}_{III} + \underbrace{\alpha_g S_{i,g}}_{IV} \quad (3.14)$$

Na Equação 3.14, R_i é a razão líquida de produção da espécie i pela reação, e S_i é a razão de produção devida à adição da fase dispersa. Esta equação é resolvida para $N - 1$ espécies sendo N o número total de espécies e cumprindo-se que o somatório das frações mássicas seja a unidade.

Os termos da equação 3.14 são:

- I)* Termo transiente
- II)* Termo convectivo
- III)* Termo da reação homogênea
- IV)* Termo de produção homogênea

3.2.5 Equações de Fechamento

Turbulência

A turbulência consiste nas flutuações do campo de escoamento no tempo e no espaço, tendo um efeito significativo sobre as características do escoamento. É um processo complexo, principalmente porque é tridimensional, instável e contém múltiplas escalas. A turbulência ocorre quando as forças inerciais do fluido tornam-se significativas em comparação com as forças viscosas, e é caracterizada por um número de Reynolds elevado (CFX, 2006).

Basicamente, os modelos de turbulência fornecem a solução ao problema de fechamento das equações de Navier–Stokes. O escoamento turbulento encontra-se associado com valores altos de atrito, arraste e queda de pressão. No entanto, na maioria das aplicações de engenharia, as vantagens obtidas pelo aprimoramento no transporte são mais valiosas que as perdas por atrito (RANADE, 2002).

A viscosidade efetiva da fase gás é predita mediante a soma da viscosidade molecular e a viscosidade turbulenta:

$$\mu_g = \mu_{l,g} + \mu_{t,g} \quad (3.15)$$

Os modelos de turbulência de duas equações são amplamente utilizados porque oferecem um equilíbrio entre esforço computacional e precisão numérica. Nestes modelos, a velocidade da turbulência é calculada a partir da energia cinética turbulenta que vem da respectiva equação de transporte. A escala de longitude turbulenta estima-se a partir da energia cinética turbulenta κ (variação das flutuações na velocidade) que tem dimensões de m^2/s^2 no *SI*, e da taxa de dissipação turbulenta, que tem dimensões de κ por unidade de tempo, para modelos $\kappa - \varepsilon$ ou frequência da turbulência para modelos $\kappa - \omega$ (CFX, 2006).

Neste trabalho utilizou-se o modelo de turbulência de duas equações $\kappa - \varepsilon$ “*Realizable*”. Este modelo foi proposto por LAUNDER e SPALDING (1972), e apresenta robustez, economia e razoável precisão para uma ampla faixa de escoamentos turbulentos. É um modelo semi-empírico baseado nas equações de transporte para a energia cinética turbulenta (κ) e sua taxa de dissipação (ε). O modelo assume que o escoamento é completamente turbulento e que, os efeitos da viscosidade molecular são desprezíveis.

A viscosidade turbulenta $\mu_{t,g}$ é calculada pela combinação de κ e ε assim:

$$\mu_{t,g} = \rho_g C_\mu \frac{\kappa^2}{\varepsilon} \quad (3.16)$$

Onde, C_μ é uma constante. As equações de transporte para o modelo $\kappa - \varepsilon$ são mostradas a seguir:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \kappa) + \nabla \cdot (\rho_g \vec{v}_g \kappa) = \nabla \cdot \left[\left(\mu_{l,g} + \frac{\mu_{t,g}}{\sigma_\kappa} \right) \nabla \kappa \right] + P^\kappa - \rho_g \varepsilon \quad (3.17)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \varepsilon) + \nabla \cdot (\rho_g \vec{v}_g \varepsilon) = \nabla \cdot \left[\left(\mu_{l,g} + \frac{\mu_{t,g}}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + \frac{\varepsilon}{\kappa} (C_{1,\varepsilon} P^\kappa + C_{2,\varepsilon} \rho_g \varepsilon) \quad (3.18)$$

Onde, $C_{1,\varepsilon}$ e $C_{2,\varepsilon}$ são constantes; σ_κ e σ_ε são os números de Prandtl turbulento para κ e ε respectivamente. P^κ é a produção da turbulência, a qual é modelada como mostrado a seguir:

$$P^\kappa = \mu_{t,g} \nabla \vec{v}_g \cdot \left(\nabla \vec{v}_g + (\nabla \vec{v}_g)^T \right) \quad (3.19)$$

A Tabela 3.1 mostra o valor das constantes do modelo de turbulência.

Tabela 3.1: Constantes do modelo de turbulência. Fonte: LAUNDER e SPALDING (1972).

$C_{1,\varepsilon}$	$C_{2,\varepsilon}$	C_μ	σ_κ	σ_ε
1,44	1,92	0,09	1,0	1,3

Turbulência na região próxima à parede

A presença das paredes altera a turbulência devido ao amortecimento. Experimentos mostram que a região próxima à parede pode ser dividida em três camadas:

- i)* Camada viscosa, o escoamento é laminar e predomina a viscosidade molecular.
- ii)* Camada intermédia ou de amortecimento, em que a viscosidade molecular e a turbulência têm a mesma relevância.
- iii)* Camada completamente turbulenta, onde predomina a turbulência.

A região próxima à parede é modelada com as chamadas *funções de parede*, onde as regiões internas (afetadas pela viscosidade) não são modeladas, em vez disso, são usadas formulas

semi-empíricas (funções de parede), servindo de ponte entre a região afetada pela viscosidade e a região completamente turbulenta (Figura 3.1). As funções de parede são amplamente usadas em escoamentos industriais¹.

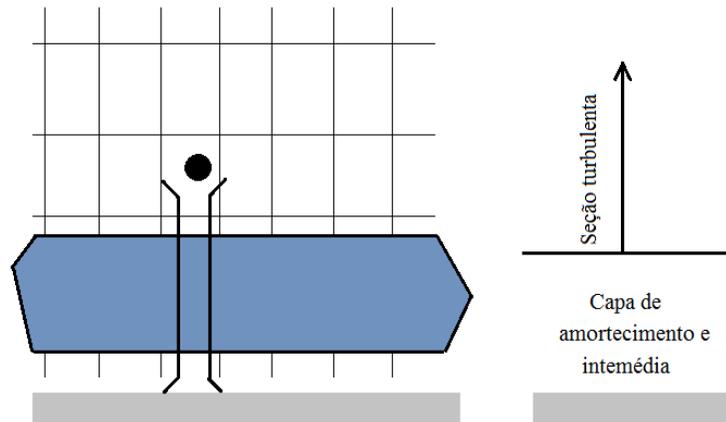


Figura 3.1: *Funções de parede. Fonte adaptada: RANADE (2002).*

3.3 Modelo Cinético

As taxas de reação que aparecem nos termos fonte da Equação 3.14 são calculadas para escoamentos turbulentos por quatro tipos de modelos:

- **“Finite – Rate” laminar:** O efeito das flutuações turbulentas é desprezado e as taxas de reação são determinadas pelas expressões cinéticas de Arrhenius.
- **“Eddy – Dissipation”:** Assume que a taxa de reação é controlada pela turbulência, assim evitam-se os cálculos dispendiosos da cinética química de Arrhenius. Este modelo é computacionalmente leve, mas para resultados realistas, devem ser usados somente um ou dois passos nos mecanismos de liberação de calor.
- **“Finite – Rate/Eddy – Dissipation” :** Neste modelo, as duas taxas de reação são calculadas e a taxa de reação líquida é considerada como a mínima das duas.
- **“Eddy – Dissipation Concept (EDC)”:** Pode-se incluir uma cinética detalhada de Arrhenius para as chamas turbulentas, precisando maior esforço computacional.

¹Detalhes sobre a modelagem da região próxima da parede podem se encontrar em FLUENT (2009).

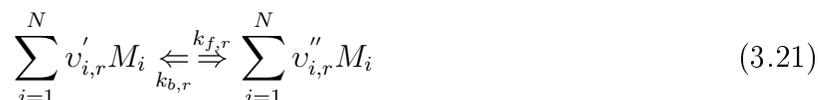
3.3.1 Modelo “Finite – Rate” Laminar

O modelo “*Finite – Rate*” laminar calcula os termos fonte usando as expressões de Arrhenius². Este modelo despreza os efeitos das flutuações turbulentas. A fonte líquida de espécies químicas i devido à reação é calculada como o somatório das fontes de reação de Arrhenius ao redor das N_R reações em que as espécies participam:

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \hat{R}_{i,r} \quad (3.20)$$

Onde, $M_{w,i}$ é o peso molecular da espécie i , e $\hat{R}_{i,r}$ é a razão de Arrhenius molar de criação/destruição da espécie i na reação r . Esta reação pode ocorrer na fase contínua ou na superfície da parede.

Considerando a reação r escrita de forma geral,



Onde,

$v'_{i,r}$ = coeficiente estequiométrico do reagente i na reação r

$v''_{i,r}$ = coeficiente estequiométrico do produto i na reação r

M_i = símbolo que denota “espécie i ”

$k_{f,r}$ = constante da taxa da reação r para frente

$k_{b,r}$ = constante da taxa da reação r para trás

Para reações não reversíveis, $\hat{R}_{i,r}$ da equação 3.20 está dada por:

$$\hat{R}_{i,r} = \Gamma \left(v''_{i,r} - v'_{i,r} \right) \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{\left(\eta'_{j,r} + \eta''_{j,r} \right)} \right) \quad (3.22)$$

²A equação foi proposta inicialmente pelo químico holandês *J. H. Camionete't Hoff* em 1884; cinco anos mais tarde em 1889, o químico sueco Svante Arrhenius forneceu uma justificação e uma interpretação física para ela.

Onde

$C_{j,r}$ = concentração molar da espécie j na reação r ($kgmol/m^3$)

$\eta'_{j,r}$ = expoente da taxa de reação para o reagente j na reação r

$\eta''_{j,r}$ = expoente da taxa de reação para o produto j na reação r

Γ representa o efeito líquido dos “terceiros corpos” sobre a taxa de reação, assim:

$$\Gamma = \sum_j^N \gamma_{j,r} C_j \quad (3.23)$$

Em que $\gamma_{j,r}$ é a eficiência do “terceiro corpo” da espécie j na reação r . A constante $k_{f,r}$ da equação 3.22 é calculada usando a expressão de Arrhenius:

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} \exp^{-E_r/RT} \quad (3.24)$$

Onde

A_r = fator pré-exponencial (unidades consistentes)

β_r = expoente dependente da temperatura (adimensional)

E_r = energia de ativação para a reação ($J/kgmol$)

R = constante universal dos gases ($J/kgmolK$)

3.3.2 Modelo “Eddy – Dissipation”

A maioria dos combustíveis são queimados rapidamente, e a taxa global de reação é controlada pela turbulência da mistura. Para sistemas com entradas “não pré – misturadas”, a turbulência converte/mistura lentamente o combustível e o agente oxidante dentro das zonas de reação onde eles são queimados rapidamente. Nestes casos, dissesse que o processo é **limitado pela mistura** e as taxas de cinética química podem ser desprezadas (FLUENT, 2009).

A a interação química – turbulência no modelo *Eddy – Dissipation* é baseado no trabalho de MAGNUSSEN e HJERTAGER (1976); onde a razão líquida de produção da espécie i na reação r , $R_{i,r}$, vem dada pela menor das duas expressões mostradas a seguir (valor limitante):

$$R_{i,r} = v'_{i,r} M_{w,i} A \rho \frac{\epsilon}{k} \min \left(\frac{Y_{\Re}}{v'_{\Re,r} M_{w,\Re}} \right) \quad (3.25)$$

$$R_{i,r} = v'_{i,r} M_{w,i} A B \rho \frac{\epsilon}{k} \frac{\sum_P Y_P}{\sum_j^N v''_{j,r} M_{w,j}} \quad (3.26)$$

Onde,

Y_P = fração mássica de um dos produtos, P

Y_{\Re} = fração mássica de um dos reagentes, \Re

A = constante empírica (4,0)

B = constante empírica (0,5)

Nas Equações 3.25 e 3.26 a taxa de reação química está governada pela escala de tempo da mistura (*large – eddy*), $\frac{k}{\epsilon}$, como no modelo apresentado por SPALDING (1970). A combustão acontece na presença da turbulência ($\frac{k}{\epsilon} > 0$), e não é preciso uma fonte de ignição para começar a combustão. Isto é geralmente aceito para sistemas com entradas não pré-misturadas, mas para sistemas com entradas pré-misturadas, os reagentes vão queimar logo que entram no domínio de solução, a montante da estabilização do contato entre eles. Para remediar isso, existe o modelo “*Finite – Rate/Eddy – Dissipation*”, onde são feitos os cálculos de ambos modelos (Equações 3.22, 3.25 e 3.26). A taxa líquida de reação vem dada como o mínimo das duas taxas.

Capítulo 4

MODELAGEM NUMÉRICA

4.1 Introdução

Os métodos tradicionais para a solução numérica de sistemas de equações diferenciais parciais são: o Método de Diferenças Finitas (MDF), Método de Volumes Finitos (MVF) e Método de Elementos Finitos (MEF). Existem outros métodos, tais como os métodos espectroscópicos, métodos de elementos de contorno ou autômatos celulares, mas são geralmente restritos a casos específicos.

No contexto de pacotes de *software* comerciais de fluidodinâmica computacional, o método de volumes finitos é o método empregado em todos aqueles com enfoque industrial. A preferência está em função da robustez, devido às suas características conservativas, já que, para o escoamento de fluidos é importante satisfazer os princípios de conservação no nível discreto. Com este método, não existe a possibilidade da existencia de fontes/sumidouros de grandezas como massa, quantidade de movimento e energia dentro domínio de solução (MALISKA, 2004).

Qualquer método numérico usado na discretização das equações diferenciais de escoamento, deve ter as seguintes características (RANADE, 2002):

- Consistência: Em um método consistente, o erro entre a equação discretizada e a equação exata (chamado erro de truncamento) tende a zero, com o espaçamento da malha tendendo a zero.
- Estabilidade: Ter aproximações consistentes não garante que a solução do sistema de equações discretizado será a solução de uma equação exata no limite de um pequeno tamanho de passo. Em qualquer método numérico, os erros aparecem no percurso do processo de solução. Para assegurar a estabilidade, alguns métodos precisam impor limites no passo de tempo ou utilizar técnicas de relaxamento.

- Convergência: Se a solução das equações discretizadas tende à solução exata das equações diferenciais com o espaçamento da malha tendendo a zero, pode se inferir que o método é convergente.

4.2 Método de Volumes Finitos (MVF)

No método de volumes finitos, a discretização é obtida pela integração das equações de transporte ao redor de um volume de controle finito.

Considerando a forma geral das equações de transporte:

$$\underbrace{\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t}}_I + \underbrace{\nabla \cdot (\rho\vec{v}\phi)}_{II} = \underbrace{\nabla \cdot (\rho \nabla \phi)}_{III} + \underbrace{S_\phi}_{IV} \quad (4.1)$$

Onde,

I) Termo transiente

II) Termo convectivo ou advectivo

III) Termo difusivo

IV) Termo fonte

As equações de transporte são integradas em cada célula computacional usando o *teorema da divergência*¹ ao longo de um determinado intervalo de tempo Δt :

$$\int_t^{t+\Delta t} \left\{ \int_V \frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} dV + \oint \rho\phi\vec{v} \cdot d\vec{A} = \oint \Gamma_\phi \nabla \phi \cdot d\vec{A} + \int_V S_\phi dV \right\} dt \quad (4.2)$$

¹O teorema da divergência é uma *lei de conservação* a qual estabelece que o volume total de todas as fontes e sumidouros, quer dizer, o volume integral da divergência é igual ao escoamento líquido através das fronteiras do volume.

Onde,

ϕ = propriedade ou quantidade escalar

A = vetor de superfície

Γ_ϕ = coeficiente de difusão para ϕ

$\nabla\phi$ = gradiente de ϕ

S_ϕ = termo fonte de ϕ por unidade de volume

Os valores das variáveis são obtidos pelo uso de técnicas apropriadas de linearização e interpolação. Devido que, o comportamento dos métodos numéricos depende em parte da linearização e interpolação do termo fonte, esta linearização transforma as equações diferenciais em um conjunto de equações algébricas lineares.

A discretização espacial se relaciona com o termo convectivo da equação de transporte e a discretização temporal se relaciona com o termo transiente do mesmo. As técnicas de discretização e linearização de cada um dos termos da Equação 4.2 podem ser esclarecidas considerando o volume finito bidimensional P da Figura 4.1.

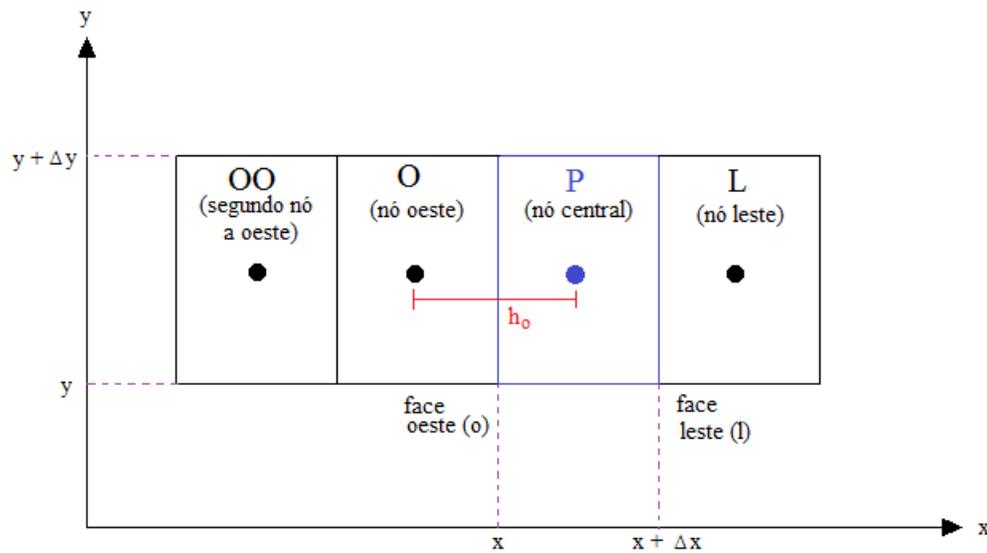


Figura 4.1: Representação e notação dos volumes finitos.

De acordo com a notação da Figura 4.1, o termo difusivo pode ser representado da seguinte forma:

$$\oint \Gamma_\phi \nabla \phi \cdot d\vec{A} = \frac{\Gamma_\phi A_O}{h_o} (\phi_P - \phi_O) = D_O (\phi_P - \phi_O) \quad (4.3)$$

Onde,

A_O = área da face oeste

h_O = distância entre o nó oeste (O) e o centro (P)

D_O = coeficiente de difusão da fase oeste

4.2.1 Linearização do Termo Fonte

Um termo fonte genérico para a linearização pode ser expresso como mostra a Eq. 4.4

$$S_{\phi P} V_P = S_C^\phi + S_P^\phi \phi_P \quad (4.4)$$

Onde, $S_{\phi P}$ é o valor do termo fonte S_ϕ no centro da célula P , e V_P é o volume da célula computacional centrada ao redor do nó P .

A linearização do termo fonte $S_{\phi P}$, deve ser uma boa representação da relação entre S e ϕ . Dependendo da forma funcional de $S_{\phi P}$, existem várias formas de formular os coeficientes S_C^ϕ e S_P^ϕ . O método sugerido por PATANKAR (1980) é mostrado a seguir:

$$S_{\phi P} = S_{\phi P}^* + \left(\frac{dS_{\phi P}}{d\phi} \right)^* (\phi_P - \phi_P^*) \quad (4.5)$$

Onde * indica o valor da iteração anterior. Este tipo de linearização é recomendado desde que, o termo fonte diminua com o aumento de ϕ . Assim, os coeficientes do termo fonte podem ser representados de acordo com as equações 4.6 e 4.7:

$$S_C^\phi = \left[S_{\phi P}^* - \left(\frac{dS_{\phi P}}{d\phi} \right)^* \phi_P^* \right] V_P \quad (4.6)$$

$$S_P^\phi = \left(\frac{dS_{\phi P}}{d\phi} \right)^* V_P \quad (4.7)$$

4.3 Discretização Espacial (Termo Convectivo)

Um grande número de métodos e abordagens tem sido desenvolvido com o intuito de discretizar espacialmente o sistema de equações diferenciais parciais. As abordagens utilizadas neste trabalho são “*upwind*” de primeira e de segunda ordem.

4.3.1 *Upwind* de Primeira Ordem

O método de discretização “*upwind*” resolve equações diferenciais parciais, usando diferenciação parcial na direção determinada pelo sinal das velocidades características. Neste método, o valor da função na interface (ϕ_o) é igual ao valor da função no volume a montante (ϕ_O). Assim, o termo convectivo será descrito por:

$$\oint \rho \phi \vec{v} \cdot d\vec{A} = \rho v_o A_o \phi_O = C_o \phi_O \quad (4.8)$$

Onde, C_o é o coeficiente convectivo na face oeste. Isto gera um coeficiente matricial para o ponto nodal oeste, da forma:

$$A_o = \text{MAX}(C_o, 0) + D_o \quad (4.9)$$

4.3.2 *Upwind* de Segunda Ordem

Este método melhora a precisão da discretização espacial comparado com método de primeira ordem, devido à extrapolação de dois pontos *upwind* para a face. Então, (ϕ_o) será:

$$\phi_o = \frac{3}{2}\phi_O - \frac{1}{2}\phi_{OO} = \phi_O + \frac{1}{2}(\phi_O - \phi_{OO}) \quad (4.10)$$

O coeficiente da face leste e o coeficiente matricial são mostrados a seguir:

$$\phi_l = \frac{3}{2}\phi_P - \frac{1}{2}\phi_O \quad (4.11)$$

$$A_o = MAX(C_o, 0) + \frac{1}{2}MAX(C_l, 0) + D_o \quad (4.12)$$

4.4 Discretização Temporal (Termo Transiente)

Para simulações transientes, as equações que regem o escoamento devem ser discretizadas no espaço e no tempo. A discretização espacial é similar à do caso estacionário, enquanto que, a discretização temporal envolve a integração de cada termo das equações diferenciais ao longo de um intervalo de tempo Δt .

A expressão genérica para a evolução temporal da variável ϕ vem dada por:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = F(\phi) \quad (4.13)$$

Onde a função F incorpora alguma discretização espacial. A discretização temporal de primeira ordem pode-se expressar de acordo com a Equação 4.14:

$$\frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta t} = F(\phi) \quad (4.14)$$

E a discretização de segunda ordem com a Equação 4.15:

$$\frac{3\phi^{n+1} - 4\phi^n + \phi^{n-1}}{2\Delta t} = F(\phi) \quad (4.15)$$

Onde,

ϕ = quantidade escalar

$n + 1$ = valor no nível de tempo seguinte, $t + \Delta t$

n = valor no nível de tempo atual, t

$n - 1$ = valor no nível de tempo anterior, $t - \Delta t$

Uma vez discretizada a derivada temporal, deve-se estimar $F(\phi)$. Para isso, existem duas formas: integração implícita e explícita do tempo.

4.4.1 Integração Implícita do Tempo

Este método consiste em avaliar $F(\phi)$, em um nível de tempo futuro:

$$\frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta t} = F(\phi^{n+1}) \Rightarrow \phi^{n+1} = \phi^n + \Delta t F(\phi^{n+1}) \quad (4.16)$$

A vantagem deste método é o fato de ser estável incondicionalmente em relação ao tamanho do passo de tempo.

4.4.2 Integração Explícita do Tempo

Este método avalia $F(\phi)$ no nível de tempo atual:

$$\frac{\phi^{n+1} - \phi^n}{\Delta t} = F(\phi^n) \Rightarrow \phi^{n+1} = \phi^n + \Delta t F(\phi^n) \quad (4.17)$$

Este método é pouco recomendável para problemas que são resolvidos mediante o acoplamento Pressão – Velocidade.

Capítulo 5

METODOLOGIA

5.1 Introdução

A metodologia para resolver problemas de Fluidodinâmica Computacional é mostrada esquematicamente mediante o algoritmo geral da Figura 5.1:

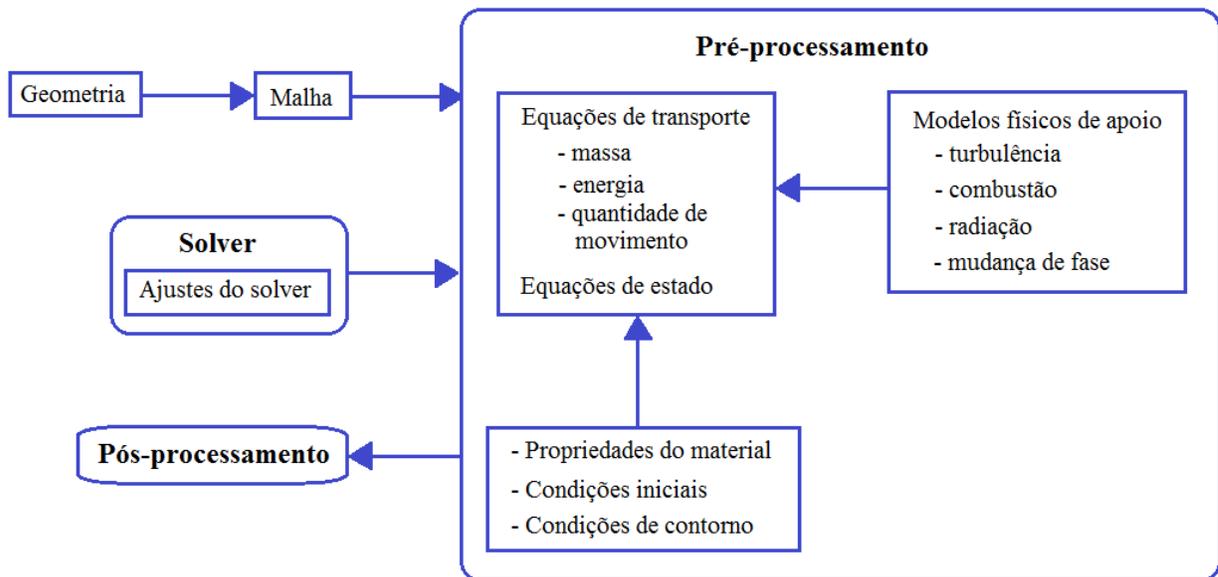


Figura 5.1: Algoritmo geral para resolver um problema de CFD. Fonte adaptada: RANADE (2002).

Esta metodologia é aplicável para problemas tanto bidimensionais quanto tridimensionais e consiste em três etapas principais: pré-processamento, solver e pós-processamento.

As etapas preliminares ao pré-processamento consistem na criação/reprodução da geometria e da malha computacional. A geometria é realizada em um *software* de CAD (*Computer Aided Design*), onde são atribuídas as dimensões assim como as entradas e saídas do domínio de solução.

A malha consiste na divisão do domínio de solução em volumes de controle, sobre os quais serão resolvidas as equações de transporte, mediante o uso de métodos numéricos. Devido que a precisão dos resultados da simulação depende em grande parte da qualidade da malha, dita qualidade é medida mediante parâmetros como o ângulo mínimo entre os volumes, e o determinante. O *software* utilizado neste trabalho para a geometria e a malha computacional corresponde ao pacote comercial ANSYS – ICEM[®] Versão 11.

Na etapa de pré-processamento, são inseridas as variáveis das equações de transporte, equações de estado, modelos físicos, condições iniciais e de contorno e demais propriedades, com o objetivo de caracterizar adequadamente o sistema (Figura 5.1). Após definir o sistema, são configurados os ajustes do solver; tais como o tipo de discretização espacial e temporal, assim como os critérios de convergência, tempo de simulação entre outros.

Na etapa de pós-processamento são avaliados os resultados obtidos mediante a observação de perfis das variáveis de resposta e gráficos em 2D ou contornos em 3D para a comparação com dados experimentais ou a visualização clara dos resultados da simulação. Os *softwares* utilizados para as etapas supracitadas correspondem aos pacotes comerciais FLUENT[®] Versão 12 e ANSYS – CFX[®] Versão 12.

A seguir, será apresentada a metodologia usada para a simulação do processo de regeneração FCC utilizando a técnica de Fluidodinâmica Computacional.

5.2 Geometria

O estudo da combustão em regeneradores FCC foi realizado adaptando a geometria cilíndrica proposta no trabalho de BAI *et al.* (1997), que possui as dimensões mostradas na Tabela 5.1:

Tabela 5.1: *Dimensões do regenerador. Fonte: BAI et al. (1997)*

Medida	Valor (m)
Comprimento	30
Diâmetro	0,3

As análises de combustão de coque foram feitas para duas geometrias diferentes. A primeira corresponde à configuração original proposta pelos autores.

A segunda corresponde à inserção de uma entrada lateral de 0,3 metros de diâmetro, formando um ângulo de 45° com respeito ao eixo horizontal, situada a uma distância de 1 metro acima da base do regenerador e comprimento de 0,5 metros. O comprimento total desta configuração é de 31 metros com o intuito de compensar o espaço entre a base do regenerador e a entrada lateral ¹. O valor do diâmetro da entrada lateral foi escolhido com o intuito de realizar a comparação da inserção dos compostos na mesma área, por lugares diferentes.

Esta modificação da geometria original foi proposta com o objetivo de obter um padrão de mistura específico e, além disso, ter um sistema de combustão não pré-misturado no regenerador. Quer dizer, que o combustível e o agente oxidante ingressem no domínio de solução por entradas diferentes.

Estas geometrias foram criadas no *software* comercial de CAD, ANSYS – ICEM[®] Versão 11. Observa-se que a geometria do regenerador apresentado neste trabalho, tem a configuração de um reator *riser*. A Figura 5.2 apresenta a geometria modificada proposta para este trabalho de pesquisa com suas respectivas dimensões.

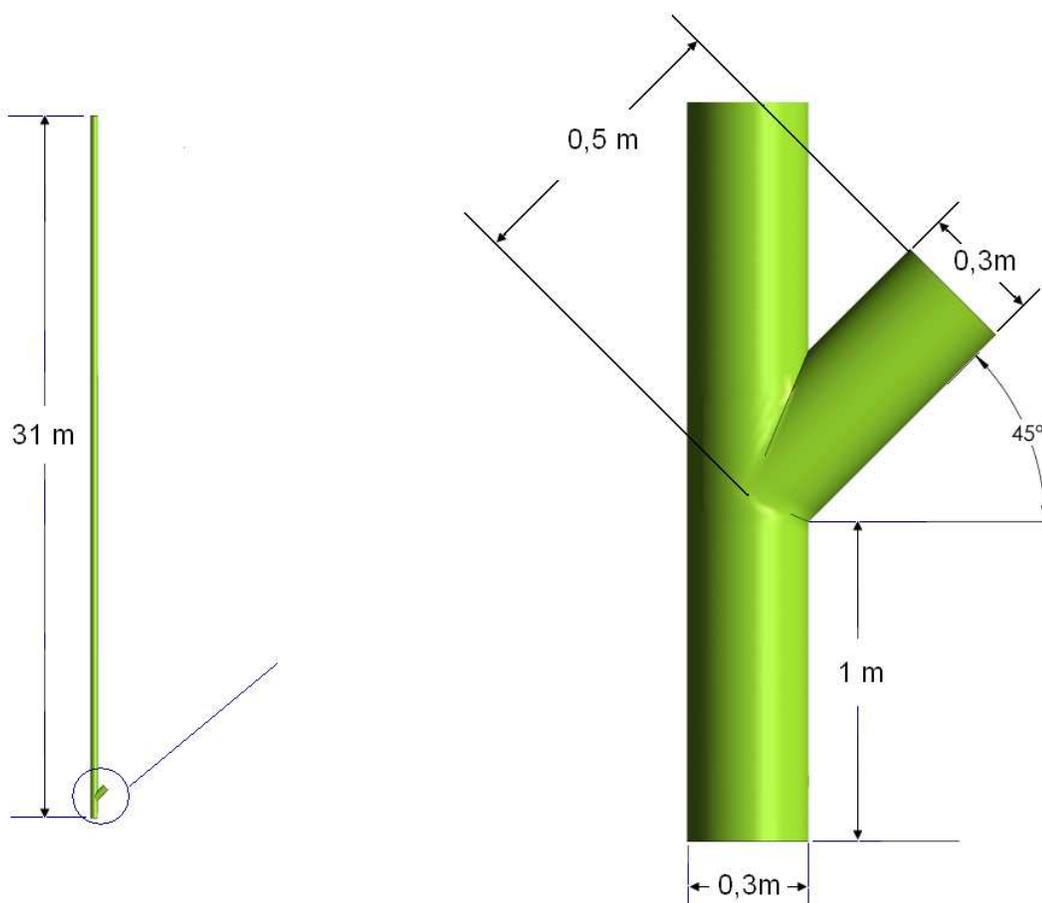


Figura 5.2: Geometria proposta do regenerador tipo riser para a combustão de coque não pré - misturada.

¹Estas modificações foram baseadas em estudos anteriores feitos no LPQGe.

5.3 Malha Computacional

A malha computacional, que corresponde à divisão do domínio de solução em volumes de controle para a posterior discretização das suas equações de transporte, tem que passar por rigorosos testes de malha, antes de começar as simulações, com o objetivo de assegurar a independência numérica da malha com respeito ao número de volumes de controle.

Na seção 5.3.1 serão mostrados os testes preliminares de malha, com seus critérios de qualidade característicos

5.3.1 Testes de Malha e Parâmetros de Qualidade

Os testes de malha para este trabalho foram realizados para a geometria proposta por BAI *et al.* (1997). Após os resultados dos testes, serão testadas as condições iniciais e de contorno do trabalho dos mesmos autores no ano seguinte (BAI *et al.*, 1998).

De acordo com a informação mostrada na Tabela 5.1, foram feitos testes computacionais para seis tipos de malha, os quais começaram com a divisão do domínio de solução em 100 mil volumes de controle, que corresponde a uma malha “grosseira”, e posteriormente foi-se aumentando o número de volumes para comparar diferentes variáveis tais como velocidade e diferença de pressão. Estas malhas são mostradas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: *Tipos de malhas utilizadas nos testes computacionais.*

Malha	Volumes de controle (mil)	Ângulo mínimo	Determinante
1	100	45°	0,75
2	200	45°	0,75
3	500	45°	0,75
4	700	45°	0,75
5	900	45°	0,75
6	1000	45°	0,75

Os parâmetros de qualidade tais como ângulo mínimo e determinante, foram definidos na seção 2.7.2, com suas respectivas faixas sugeridas.

A Figura 5.3 apresenta detalhes de uma das malhas utilizadas nos testes feitos para encontrar a independência numérica. As condições de operação utilizadas nos testes de malha são mostradas na Tabela 5.3.

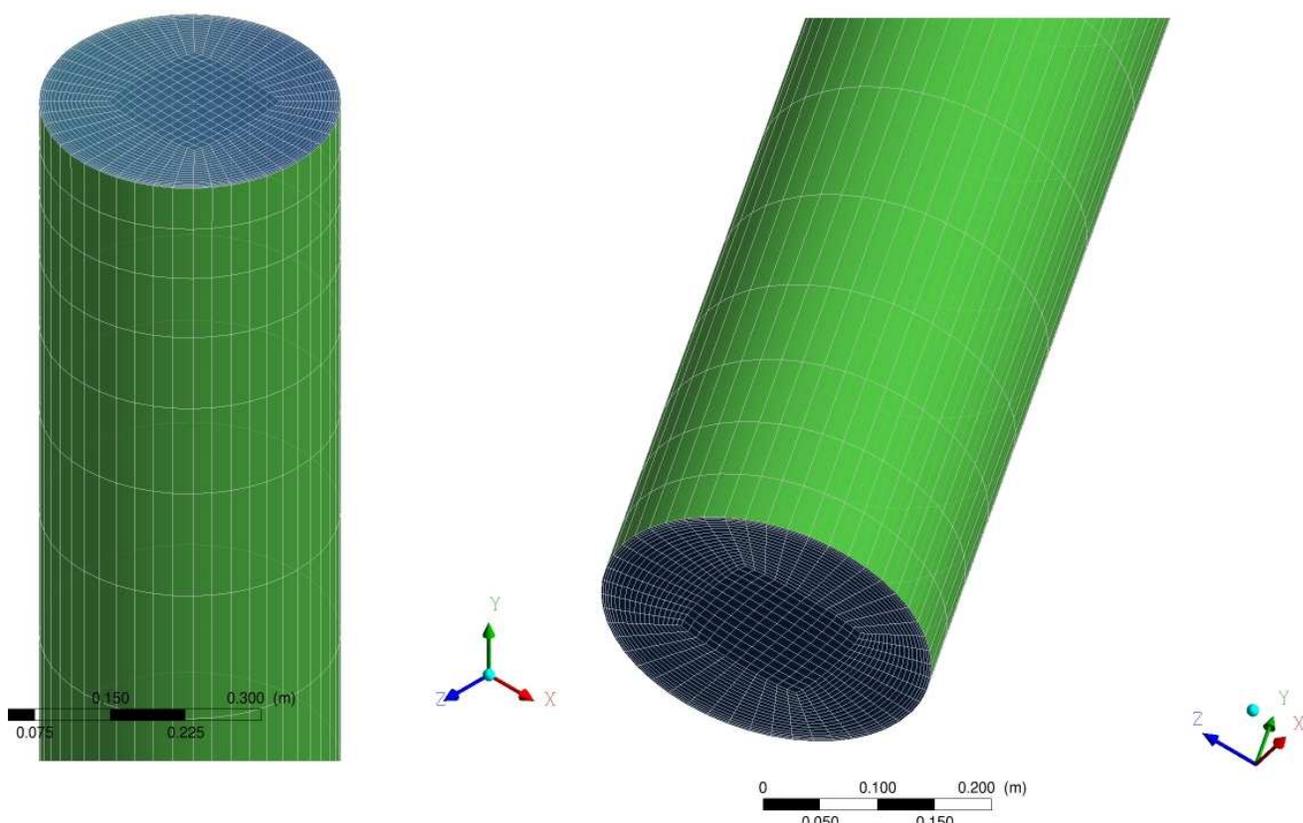


Figura 5.3: Detalhes de uma das malhas utilizadas nos testes de independência computacional

Tabela 5.3: Condições de operação usadas nos testes de malha.

Software	ANSYS-CFX V12 [®]
Tipo de simulação	Estado estacionário
Modelo de turbulência	“ $\kappa - \varepsilon$ Realizable”
Transferência de calor	Sistema isotérmico a 25°C
Fluido	Ar entrando a 4,5m/s (BAI <i>et al.</i> , 1997)
Pressão de operação	101325 Pa
Intensidade turbulenta	5,00%

Para a realização de todas as simulações presentes neste trabalho de pesquisa, foram utilizados três *clusters* (aglomerado de computadores)², com características de alto desempenho computacional, a fim de chegar a resultados de alta qualidade e e tempo computacional moderado. As estatísticas dos equipamentos e as ferramentas disponíveis para o desenvolvimento do projeto são relatadas na Tabela 5.4.

²Um *cluster* é formado por um conjunto de computadores, que utiliza um tipo especial de sistema operacional classificado como “Sistema distribuído”.

Tabela 5.4: Estatísticas dos equipamentos e ferramentas disponíveis nas simulações.

PROCEDIMENTO / EQUIPAMENTO	SOFTWARE / CARACTERÍSTICAS	
Geometria	ICEM [®] Versão 11 by ANSYS inc.	
Malha Computacional	ICEM [®] Versão 11 by ANSYS inc.	
Simulação CFD	FLUENT [®] Versão 12, CFX [®] Versão 12 by ANSYS inc.	
Cluster 1	Processador	20 processadores Quad-Core HT 2,93 GHz
	Memoria (RAM)	32 GB
	Nome	MOREIA
Cluster 2	Processador	30 processadores Dual-Core 3,0 GHz 2 processadores Dual-Node 3,0 GHz
	Memoria (RAM)	8 GB
	Nome	SALTEIRA
Cluster 3	Processador	26 processadores Quad-Core 1,66 GHz
	Memoria (RAM)	4 GB
	Nome	PAMPO

Inicialmente, comparou-se o perfil radial de velocidade após 15 metros da entrada do regenerador.

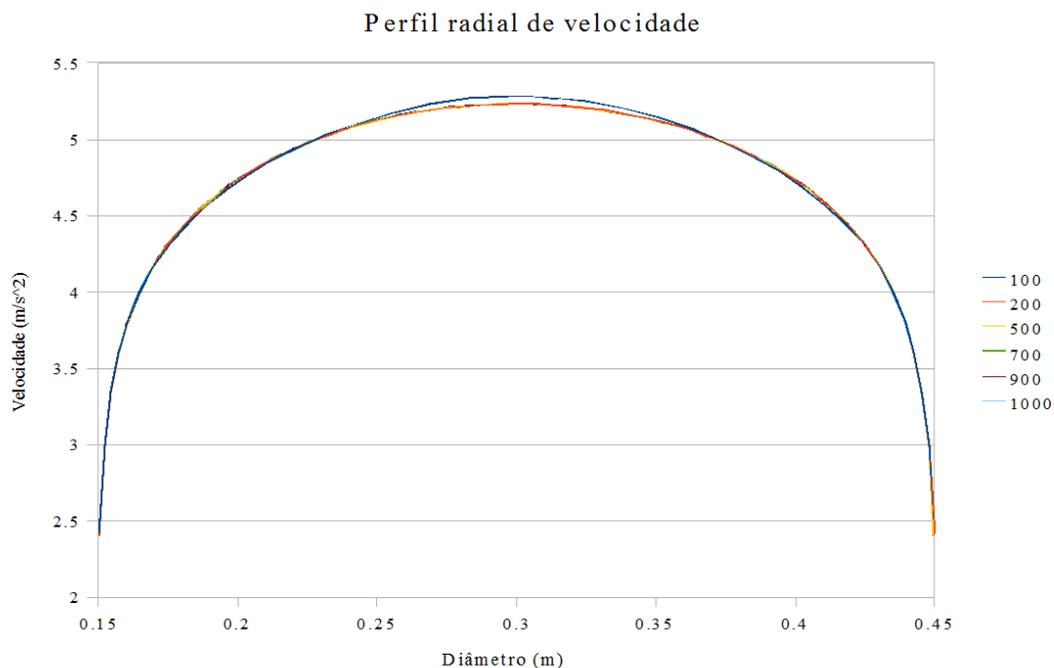


Figura 5.4: Perfil de velocidade em um corte radial aos 15 metros da entrada do regenerador.

Como o ar está entrando no domínio de solução com velocidade uniforme, espera-se um perfil achatado quando o escoamento tenha estabilizado, devido que o padrão de escoamento é altamente turbulento com $Re = 90.000$ aproximadamente (BIRD *et al.*, 1987). Este perfil de velocidade é mostrado na Figura 5.4. Observa-se uma pequena diferença entre o perfil da malha de 100 mil volumes de controle com respeito às outras malhas.

Calculou-se também a diferença de pressão entre a entrada e a saída do regenerador para cada uma das seis malhas, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 5.5.

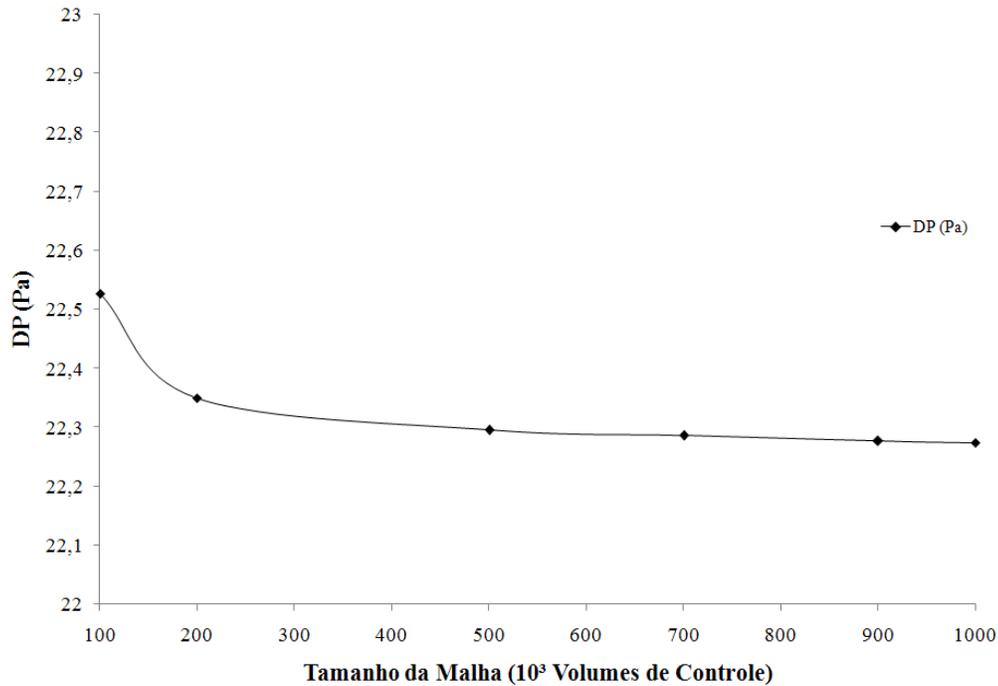


Figura 5.5: Diferença de pressão entre a entrada e a saída do regenerador para os diferentes tamanhos de malha.

Depois de determinado número de volumes de controle, a diferença de pressão entre as malhas apresenta uma tendência constante ao redor de $22,3 Pa$, o que permite afirmar que depois de aproximadamente 200 mil volumes de controle, o tamanho da malha é independente nos cálculos fluidodinâmicos e cinéticos do escoamento; tendo a possibilidade de escolher uma malha computacional que equilibre a precisão dos cálculos com o esforço/tempo computacional. A Figura 5.6, mostra a malha escolhida para o regenerador de uma entrada.

Nota-se também que, excluindo a primeira malha (100 mil volumes de controle) não existe diferença significativa nas variáveis de resposta analisadas (Figura 5.5). Sob esta premissa foi criada a nova malha, onde o catalisador que contém o coque depositado (combustível) será inserido pela entrada lateral, e o ar (agente oxidante) pela parte inferior do regenerador (Figura 5.7).

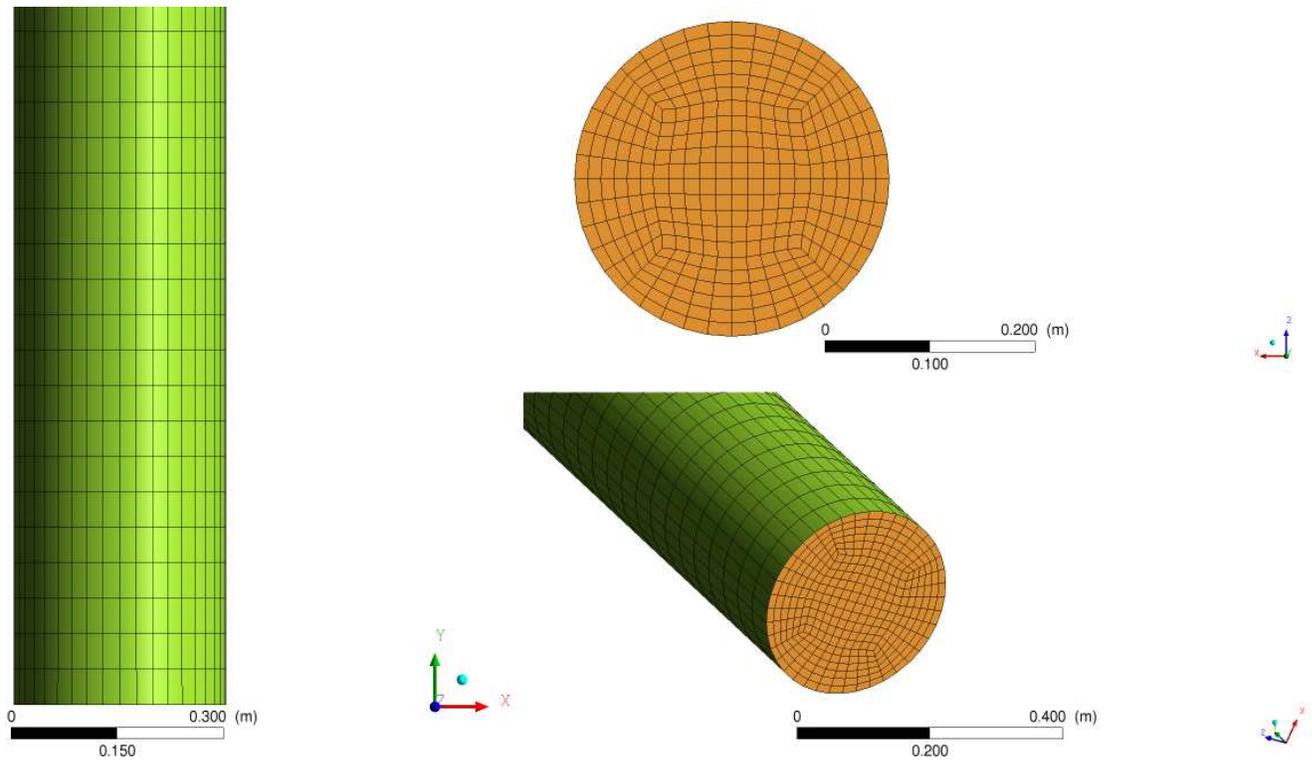


Figura 5.6: Malha escolhida para o regenerador com a configuração proposta por BAI et al. (1997).

5.4 Considerações do Processo

As principais considerações adotadas nas simulações transientes do sistema de combustão de coque para a regeneração do catalisador gasto proveniente do processo de craqueamento catalítico fluidizado são listadas a seguir:

- A força “*lift*”, que age sobre as partículas devido aos gradientes de velocidade no campo de escoamento, na fase primária principalmente, não foi incluída na modelagem do sistema, devido que esta força é significativa somente para partículas com diâmetro relativamente grande. Neste modelo, o diâmetro das partículas é menor do que o espaçamento entre elas.
- Quando a fase secundária acelera em relação à fase primária, a inércia da massa da fase primária, encontrada pelas partículas aceleradas, exerce uma “força de massa virtual” sobre as partículas. Nesta modelagem, dita força não foi incluída.
- O sistema multifásico foi simulado mediante a utilização do modelo Euleriano – Euleriano, em que as fases são consideradas como dois fluidos interpenetrantes.
- Para o sistema reativo em fase homogênea, não foi considerada transferência de massa entre as fases.

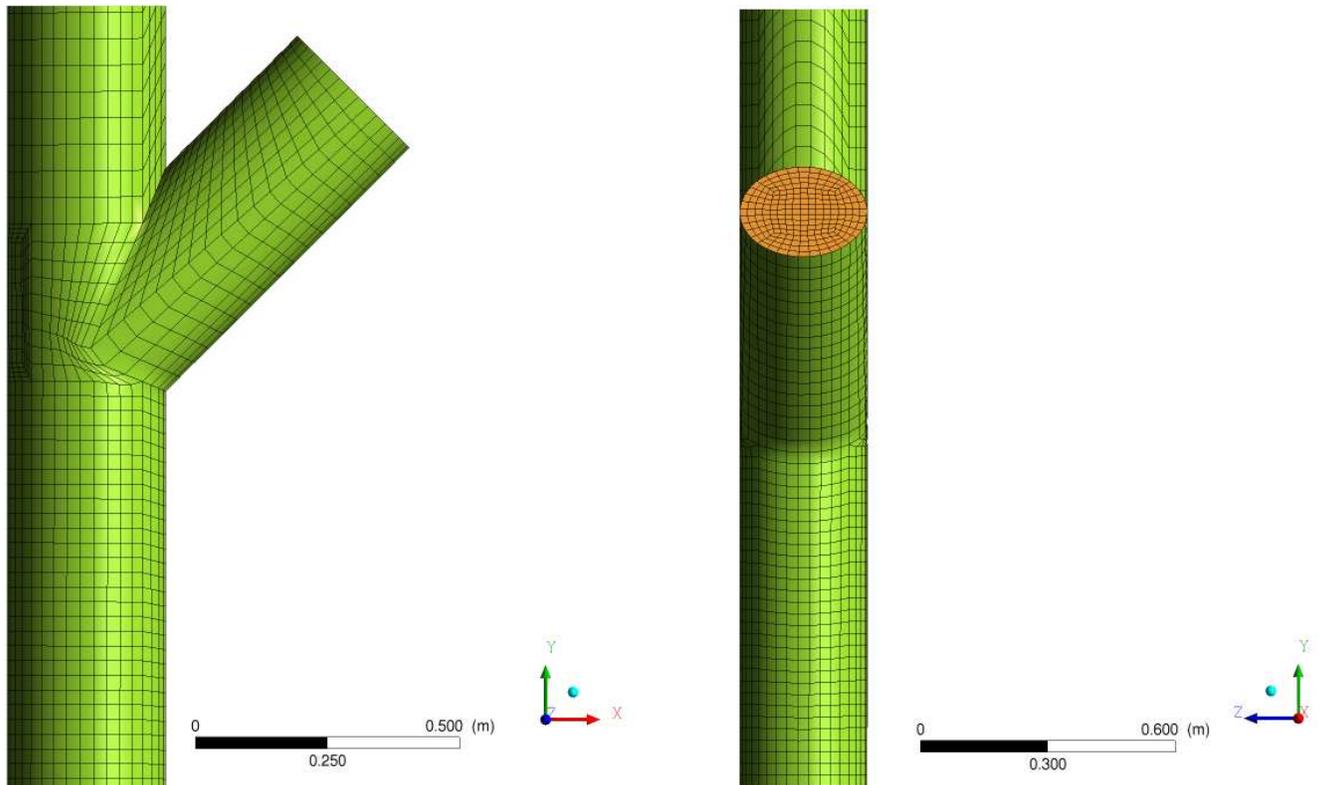


Figura 5.7: Malha computacional modificada (duas entradas).

- O modelo de arraste utilizado foi o desenvolvido por GIDASPOW (1994).
- Escolheu-se o modelo de turbulência $\kappa - \varepsilon$ “realizable”, com o uso de funções *standard* para a modelagem na região perto da parede.
- O modelo de transferência de calor utilizado foi o desenvolvido por RANZ e MARSHAL (1952).
- Fizeram-se duas considerações tomadas como casos de estudo para as reações de combustão de coque: a primeira é um conjunto de seis reações volumétricas e homogêneas em fase gasosa, e a segunda considera um sistema de uma reação em fase heterogênea que se desenvolve na superfície do catalisador.

5.5 Parâmetros Numéricos

A seguir são nomeados brevemente os diferentes parâmetros numéricos, assim como os *softwares* utilizados durante cada etapa no processo de simulação.

- Os *softwares* comerciais utilizados foram: FLUENT[®] V12 para as simulações aplicando o método dos volumes finitos, CFX[®] V12 para o pós-processamento e análise de resultados, e ICFM[®] V11 para a criação da geometria e a malha computacional.
- O passo de tempo utilizado em todas as simulações encontrou-se na faixa de 10^{-3} até 10^{-5} segundos, dependendo do tipo de teste.
- O tempo real simulado varia na faixa de 15 até 20 segundos.
- Para a discretização do termo convectivo (discretização espacial) foi utilizado o método *Upwind* de primeira ordem.
- Para a discretização do termo transiente (discretização temporal) foi utilizado o esquema de *Euler* implícito de segunda ordem.
- Utilizou-se um número máximo de 40 iterações por passo de tempo, o qual se encontra dentro da faixa sugerida pelos desenvolvedores do *software*.
- O critério de convergência utilizado foi o correspondente a RMS (*Root Mean Square*) com valor mínimo de 10^{-3} .

5.6 Condições Iniciais e de Contorno

As condições iniciais e de contorno da parte cinética do processo foram divididas dependendo do sistema reativo. Quer dizer, as seis reações desenvolvidas em fase homogênea e a reação desenvolvida na fase heterogênea.

Fora o sistema reativo, as condições iniciais e de contorno fluidodinâmicas foram adaptadas de BAI *et al.* (1998) e alguns dados da indústria³. A Tabela 5.5 apresenta as condições iniciais e de contorno fluidodinâmicas utilizadas nas duas configurações de regenerador.

³Petrobras[®].

Tabela 5.5: *Condições iniciais e de contorno para o sistema de combustão de coque. Fonte: BAI et al. (1998).*

Entrada de ar	Velocidade: 6 m/s
	Temperatura: 313 K
Entrada de catalisador	Fluxo mássico: 40 kg/m ² s
	Temperatura: 763 K
Saída	“Pressure Outlet”: pressão atmosférica
Parede	“no Slip”
Propriedades das partículas (SAMUELSBERG e HJERTAGER, 1996)	Diâmetro médio: 60 μm
	Massa específica: 1600 kg/m ³
	Peso molecular: 28,966 kg/kmol
	Capacidade calorífica: 1197,5 J/kgK
	Condutividade térmica: 0,6069 W/mK
	Viscosidade: 1,83x10 ⁻⁵ m ² /s ²
Conteúdo de C no catalisador gasto	1,25 %w
Razão mássica H/C	0,3
Modelo de turbulência	$\kappa - \varepsilon$ “realizable”
Intensidade média da turbulência : 5% (FLUENT, 2009)	

5.6.1 Sistema de Reação em Fase Homogênea

O sistema de reação em fase homogênea corresponde a um conjunto de seis reações que envolvem a presença de carbono, oxigênio e hidrogênio como reagentes na combustão de coque. Dentro dos produtos, encontra-se o CO , CO_2 e H_2O .

Este conjunto de reações volumétricas (Tabela 5.6) é o resultado da pesquisa dos trabalhos relatados na literatura especializada sobre o tema de combustão de coque em regeneradores FCC.

Tabela 5.6: Conjunto de reações volumétricas usadas nas simulações. Fonte adaptada: BOLLAS et al. (2007).

Reação	A_r	Unidades de A_r	Ordem	E_r J/kgmol	Referência
$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$	$1,40E + 08$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	$[C][O_2]$	$1,61E + 08$	MORLEY e LASA (1987)
$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	$2,24E + 12$	$m^{1,5} mol^{-0,5} s^{-1}$	$[CO][O_2]^{0,5}$	$1,78E + 08$	HOWARD et al. (1973)
$CO_2 + CO \rightarrow 0,5O_2$	$5,00E + 08$	s^{-1}	$[CO_2][CO][O_2]^{0,5}$	$1,70E + 08$	ARTHUR (1951)
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$7,60E + 04$	$m^{1,5} mol^{-1,5} s^{-1}$	$[CO]^{0,5}[H_2O]$	$1,64E + 08$	MASSOTH (1967)
$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	$2,20E + 11$	$mmol^{-0,333} s^{-1}$	$[CO_2][H_2]^{0,333}$	$2,74E + 08$	MASSOTH (1967)
$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$	$9,87E + 08$	$m^3 mol^{-1} s^{-1}$	$[H_2][O_2]$	$3,10E + 07$	WANG et al. (1986)

5.6.2 Sistema de Reação em Fase Heterogênea

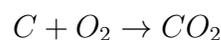
As condições iniciais e de contorno fluidodinâmicas para o sistema de reação em fase heterogênea são as mesmas da Tabela 5.5. Neste caso, a queima de coque será desenvolvida na superfície do catalisador aplicando as expressões cinéticas de Arrhenius. Para isso, utilizou-se uma subrotina compatível com o *software* comercial FLUENT[®] Versão 12 denominada UDF *User – Defined Function*

Uma “Função Definida pelo Usuário” ou UDF é uma função que é programada e carregada dinamicamente no *software* FLUENT[®] para melhorar as características padrão do código comercial. As UDF são escritas em linguagem de programação C++ usando algum editor de texto. O arquivo do código é salvo com extensão “*.c”.

As UDF permitem customizar o *software* FLUENT[®] para atender às necessidades particulares de modelagem. Estas funções podem ser utilizadas em uma grande variedade de aplicações:

- Personalizar das condições de contorno, definir as propriedades de um material, taxas de reação volumétricas e superficiais, termos fonte das equações de transporte, funções de difusividade, entre outros.
- Ajustar dos valores calculados a cada passo de iteração.
- Inicializar uma solução.
- Melhoramento do pós-processamento.
- Melhoramento dos modelos de FLUENT[®] (por exemplo, o modelo da fase discreta, modelo da mistura multifásica, modelo de radiação).

Na Seção 8.1 encontra-se o código utilizado nas simulações para a reação de primeira ordem em fase heterogênea:



Capítulo 6

RESULTADOS

6.1 Introdução

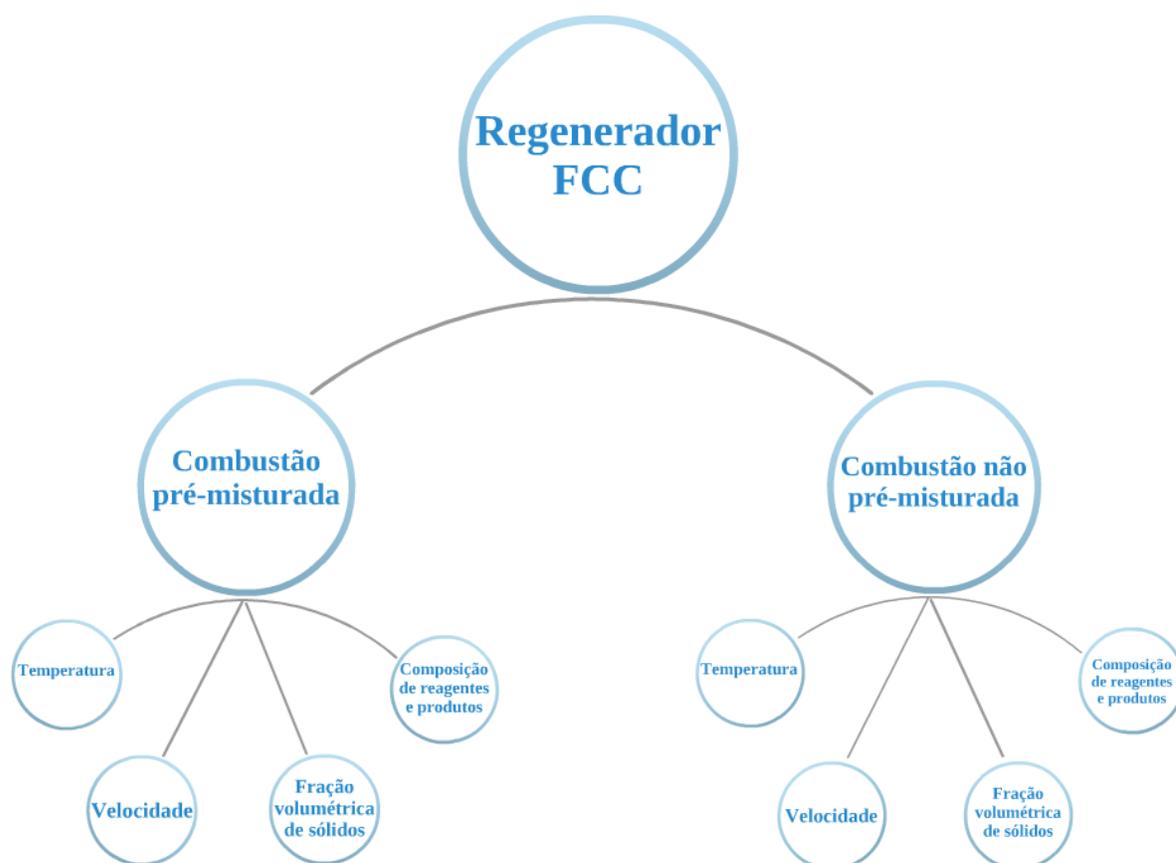


Figura 6.1: Diagrama esquemático dos casos de estudo analisados neste trabalho.

A seguir, durante o conteúdo deste capítulo, são apresentadas a validação do modelo de CFD com os dados experimentais e a análise dos casos de estudo utilizados para desenvolver o trabalho de pesquisa e a simulação da combustão de coque em regeneradores FCC. São dois os casos de estudo principais, sobre os quais serão estudados perfis axiais e radiais de temperatura, velocidade, fração volumétrica de catalisador e composição dos principais componentes presentes em cada sistema reativo.

Para cada caso de estudo foram aplicados dois sistemas de reação: um conjunto de reações em fase homogênea (reações volumétricas) e uma reação em fase heterogênea desenvolvida mediante o código de programação mostrado no Capítulo 8.

A continuação, são listados os casos de estudo:

Caso 1. Mediante o uso da geometria original, proposta por BAI *et al.* (1997) e as condições iniciais e de contorno propostas pelo mesmo autor em trabalho publicado no ano seguinte (BAI *et al.*, 1998), foi observado o padrão de escoamento e as propriedades fluidodinâmicas das fases sólida e gasosa. Após atingir a convergência fluidodinâmica, foram aplicados os dois sistemas de reação supracitados.

Caso 2. Neste caso de estudo utilizou-se a geometria modificada (Figura 5.2) denominando o processo como “Combustão não pré-misturada”, no qual, o combustível e o agente oxidante são inseridos por entradas diferentes. As condições fluidodinâmicas, cinéticas e os sistemas de reação utilizados são os mesmos do caso 1, isto com o intuito de analisar as possíveis mudanças no padrão de escoamento e na combustão.

6.2 Validação do Modelo de CFD

Neste trabalho de pesquisa, foram utilizados os modelos matemáticos e numéricos fornecidos pelo *software* comercial de Fluidodinâmica Computacional ANSYS – FLUENT® Versão 12¹, assim como códigos de programação compatíveis ao mesmo. Os resultados obtidos nas simulações mediante os modelos de CFD devem ser validados com dados experimentais, de forma que estes sejam confiáveis e possam ser adotados com segurança na otimização de processos reais ou em pesquisas futuras.

Para a validação do modelo aqui apresentado, foram utilizados os dados experimentais de um regenerador tipo *riser* de escala piloto com capacidade de 5×10^4 t/a operando atualmente em uma refinaria de Danang na costa leste da China (BAI *et al.*, 1998).

O estudo experimental consistiu na realização de análises de conteúdo de carbono e temperatura em amostras de catalisador retiradas de três seções dentro do regenerador. A velocidade superficial do gás na entrada do regenerador é de 7 m/s e o fluxo de recirculação

¹Estes modelos foram detalhados nos Capítulos 3 e 4.

de sólidos foi estimada como $214 \text{ kg/m}^2\text{s}$, baseado no balanço de Carbono. A geometria utilizada nos testes de validação do sistema é a proposta por BAI *et al.* (1997)² e foram utilizadas como condições iniciais, 0,5%w de carbono com razão mássica de hidrogênio para carbono no coque (H/C) de 0,3 e temperatura de 1157 K.

A seguir, é apresentada a comparação entre o modelo predito nas simulações e os dados experimentais, para a composição do carbono e a temperatura do regenerador.

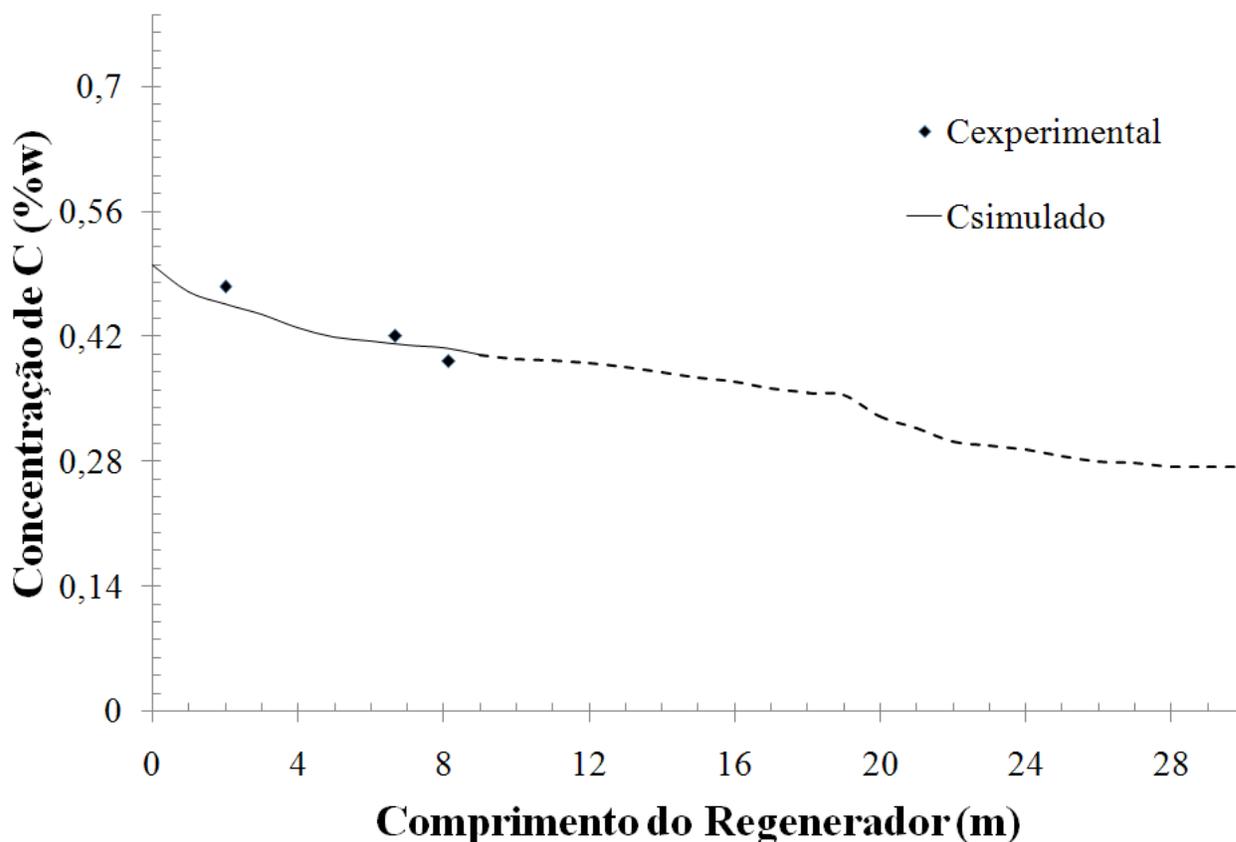


Figura 6.2: Comparação entre os resultados da simulação (—) com os dados experimentais (◆), da composição do carbono após 15 segundos de simulação.

A Figura 6.2 mostra a comparação dos resultados preditos nas simulações com os dados experimentais apresentados por BAI *et al.* (1998), utilizando os modelos fluidodinâmicos e cinéticos especificados no Capítulo 3, o método numérico do Capítulo 4, e as propriedades das partículas da Tabela 5.5.

Esta Figura mostra que os resultados das simulações possuem uma tendência favorável na diminuição de carbono no sistema, até o ponto onde se têm dados experimentais. Devido que o trabalho experimental feito pelos autores possui dados experimentais até 8 m de comprimento do regenerador tipo *riser*, a partir dos 9 m a Figura 6.2 corresponde a uma linha pontilhada, já que não pôde ser comparada com dados experimentais e, portanto, não se tem

²As dimensões da geometria são apresentadas na Tabela 5.1.

certeza absoluta do comportamento deste sistema no restante do comprimento. A simulação foi desenvolvida para um tempo de 15 segundos, aplicando o sistema reativo da Tabela 5.6.

Da mesma forma que a Figura 6.2, a Figura 6.3 apresenta a comparação entre os resultados preditos nas simulações e os dados experimentais de BAI *et al.* (1998) após 15 segundos de tempo real simulado, tendo desta vez, como variável de comparação a temperatura dentro do regenerador. Observa-se uma elevação de dita temperatura perto da entrada do reator, atingindo o valor máximo de 1215 K , e a sua posterior diminuição até alcançar um valor constante ao redor de 1174 K . Esta diminuição da temperatura após determinada altura de reator poderia ser pela condição da parede, existe liberação de calor devido que a parede não é 100 % adiabática. Esta tendência a diminuir a temperatura é devido que o gás está entrando com menor temperatura e maior velocidade do que a fase particulada.

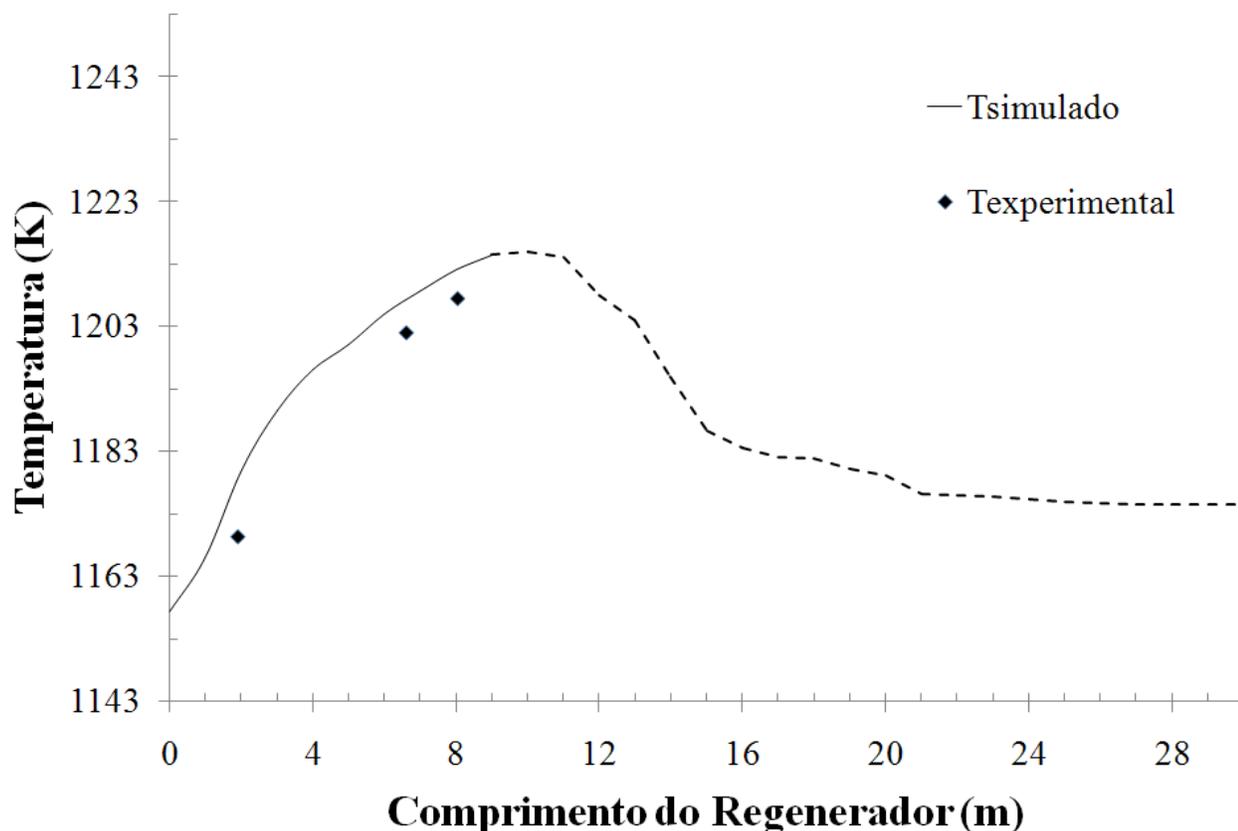


Figura 6.3: Comparação entre os resultados da simulação com (—) e sem (---) dados experimentais (◆), da temperatura do regenerador tipo riser após 15 segundos de simulação.

Este perfil de temperatura do regenerador tipo *riser* foi validado corretamente até 8 m de comprimento. Porém, o autor não apresenta dados experimentais após este comprimento, por tal motivo, dos 9 aos 30 m apresenta-se uma linha pontilhada devido à incerteza do comportamento após aquele ponto.

Nesta ordem de ideias, é possível aplicar os modelos validados em uma série de casos de estudo que são relatados a seguir.

6.3 CASO 1. Combustão Pré-Misturada

Para este primeiro caso de estudo, foram utilizadas as dimensões do regenerador da Tabela 5.1. Esta simulação foi desenvolvida durante 19,5 segundos de tempo real do processo, utilizando o modelo cinético “*Finite - Rate/Eddy - Dissipation*”. O modelo de turbulência utilizado foi $\kappa - \varepsilon$ “*Realizable*” e as condições iniciais e de contorno, foram as relatadas na Tabela 5.5. O conteúdo inicial de carbono no catalisador foi de 1,25 %w.

Neste caso, o combustível e o agente oxidante são inseridos no sistema pela mesma entrada, por isso é chamada *Combustão pré-misturada*. Nas simulações transientes de combustão de coque, foram calculadas as médias temporais das principais variáveis de resposta, tais como temperatura e velocidade de ambas fases, fração volumétrica dos sólidos e composições dos principais reagentes e produtos. Também foram extraídos perfis axiais e radiais, os quais serão apresentados nas seções a seguir.

6.3.1 Temperatura das Fases

Foram analisados perfis axiais em duas dimensões de temperatura Vs. Comprimento do regenerador para as fases sólida e gasosa, apresentados na Figura 6.4, na qual é possível observar que após o momento máximo de reação, começa a diminuição progressiva da temperatura na medida em que os reagentes e os produtos escoam através do regenerador. Este valor de temperatura mantém-se finalmente em um valor constante ao redor dos 800 K.

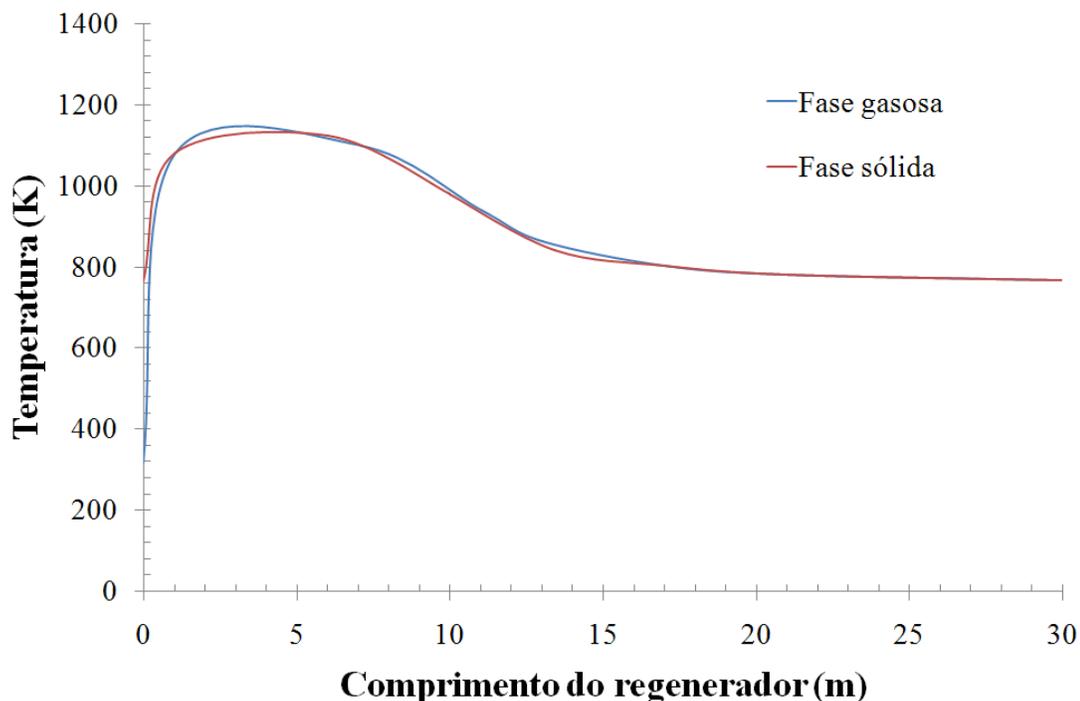


Figura 6.4: Perfis axiais de temperatura das fases sólida e gasosa, após 19,5 seg. de simulação. Caso 1.

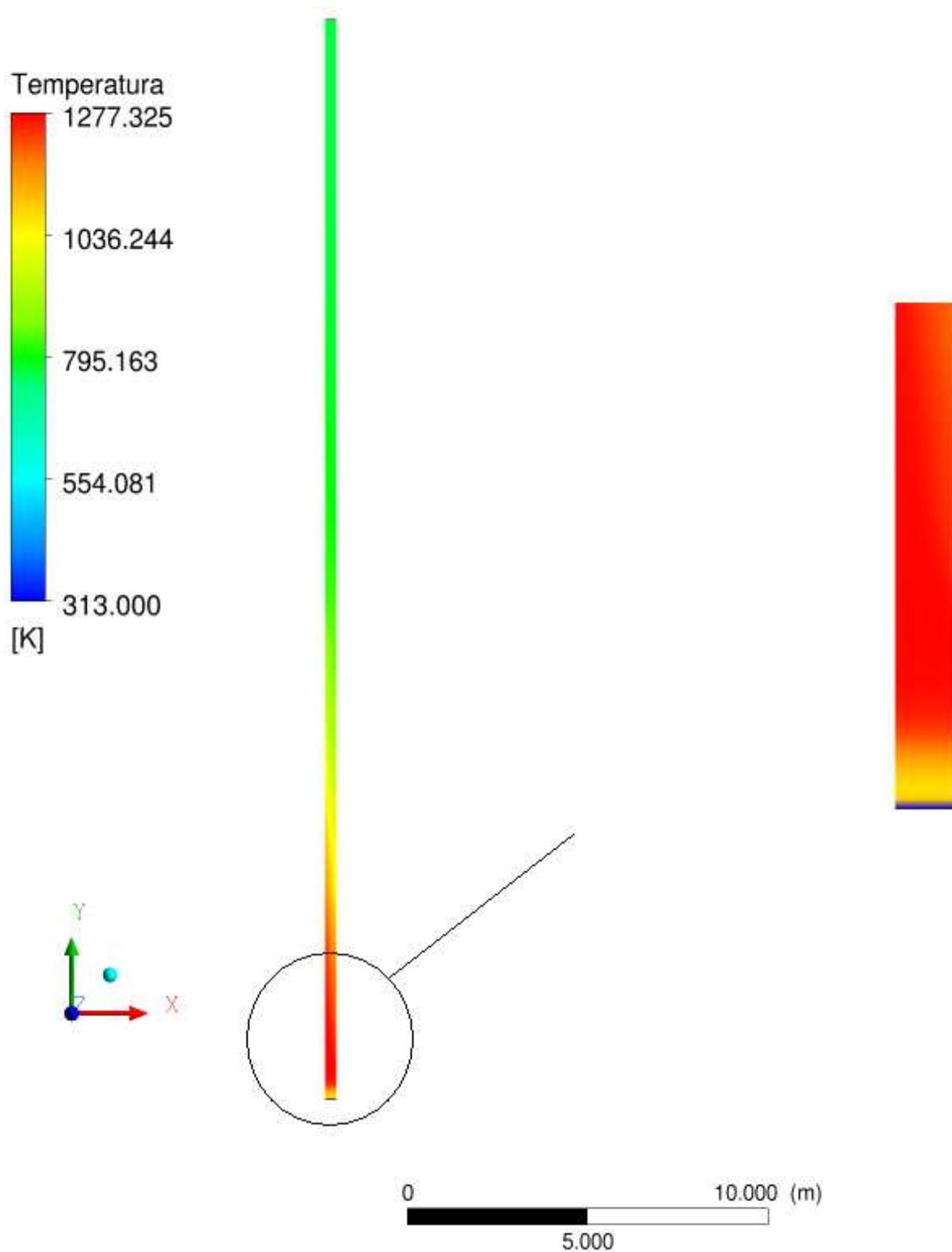


Figura 6.5: Temperatura média no tempo do regenerador tipo riser, após 19,5 seg. de simulação. Caso 1.

No perfil da Figura 6.4 observa-se também a faixa de temperatura, a qual começa em 313 K para a fase gasosa e em 763 K para a fase sólida, que correspondem às condições iniciais do regenerador no trabalho apresentado por BAI *et al.* (1998).

A Figura 6.5 mostra o perfil médio de temperatura dentro do regenerador tipo *riser*, representada pela geometria completa e o detalhe à entrada do reator que é o ponto de maior temperatura, para um tempo de simulação de 19,5 segundos. Nestes perfis é possível observar que, devido às reações exotérmicas de combustão, apresenta-se um aumento de temperatura, chegando ao valor aproximado de 1277 K . Após este ponto máximo, começa uma diminuição gradual da temperatura até sua estabilização em um valor constante.

Esta diminuição da temperatura acontece após as reações exotérmicas de combustão e pode ser causada pela diferença das velocidades entre as duas fases e a condição da parede em que não é adiabática, e por tanto, existe uma troca de calor com o ambiente.

6.3.2 Velocidade das Fases

Nesta Seção, são apresentados os perfis axiais e radiais de velocidade tanto da fase sólida quanto da fase gasosa para o caso 1, após 19,5 segundos de tempo real simulado. Também é mostrado o sentido do escoamento; quer dizer, qual é o caminho preferencial que tem a mistura das fases dentro do regenerador.

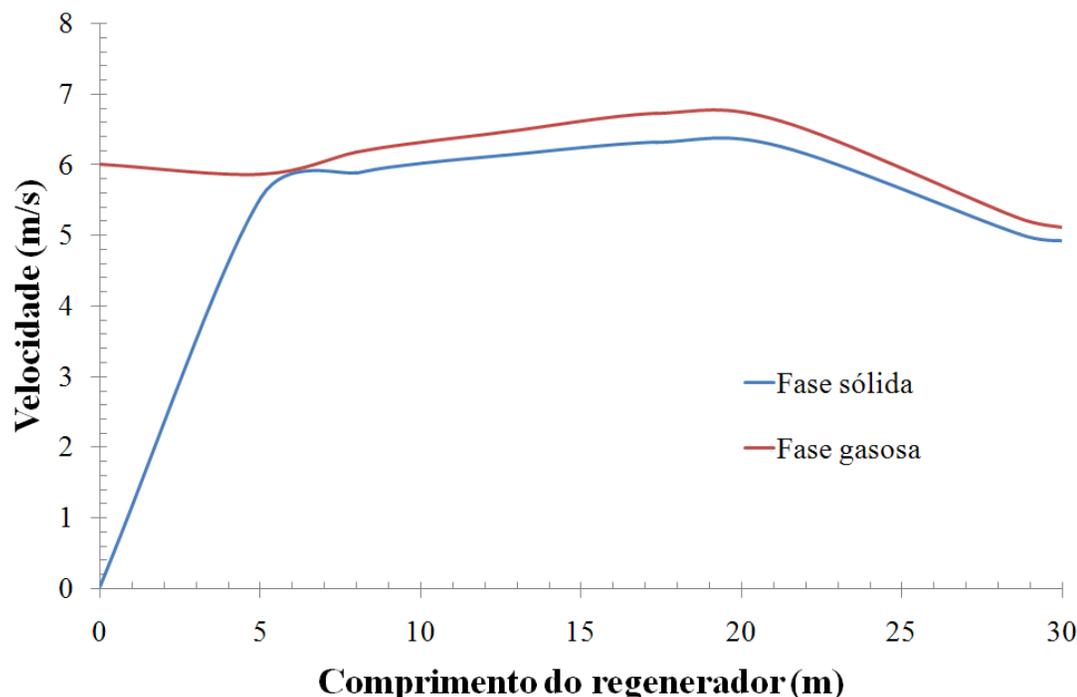


Figura 6.6: Perfis axiais de velocidade das fases sólida e gasosa, após 19,5 seg. de simulação. Caso 1.

A Figura 6.6, mostra os perfis axiais das médias temporais de velocidade do regenerador para as duas fases, após atingir o tempo real de simulação de 19,5 *seg.* Observam-se as condições iniciais de cada uma das fases e, por tanto, a diferença entre as duas velocidades. Esta Figura mostra também que a velocidade se mantém em um valor próximo da condição de entrada da fase gasosa.

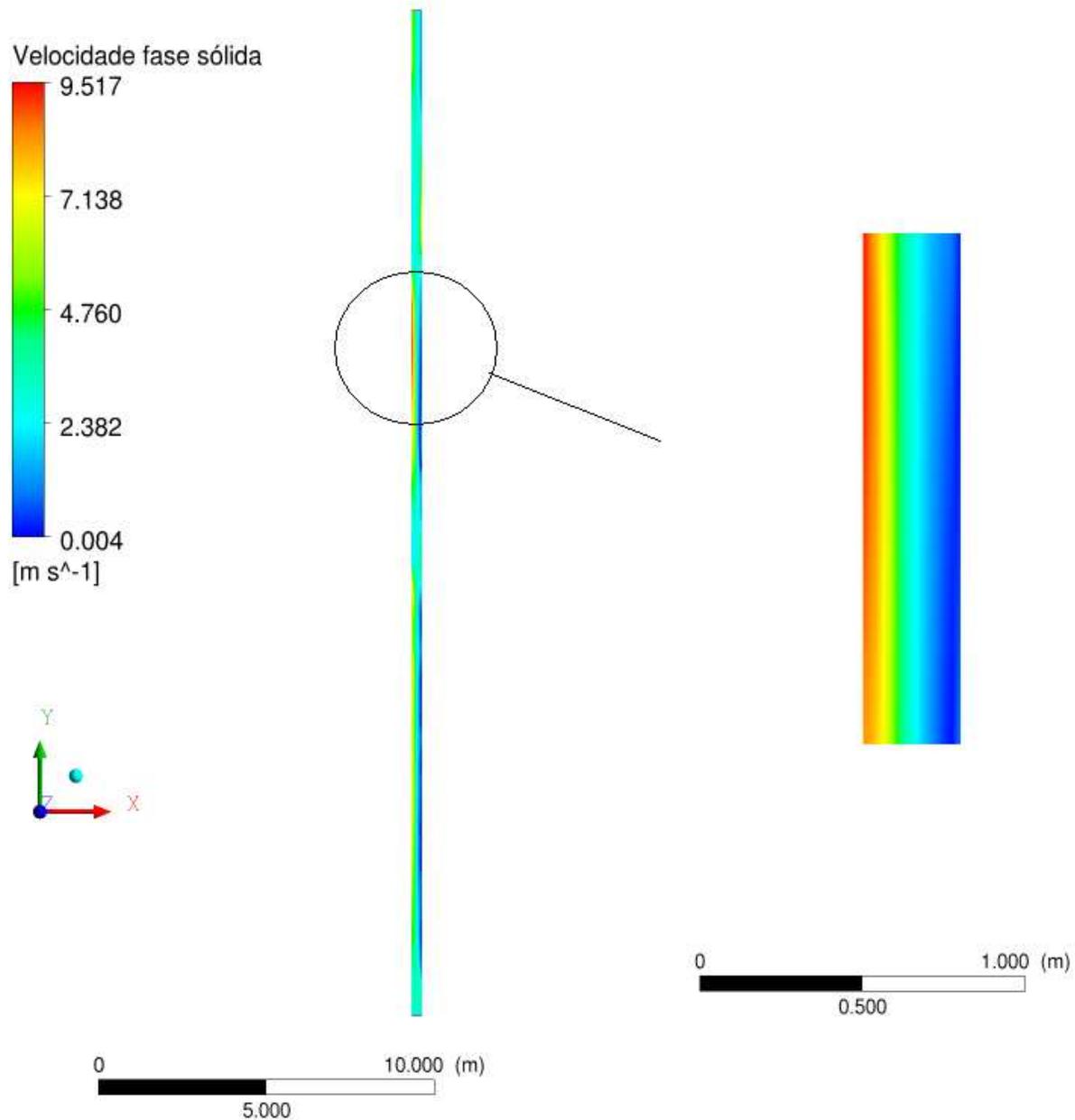


Figura 6.7: *Velocidade média no tempo do regenerador para a fase sólida, após 19,5 seg. de simulação. Caso 1.*

En geral, a velocidade média no tempo das fases sólida e gasosa possui um caminho preferencial no sentido das paredes do reator, como mostrado na Figura 6.7. Isto significa que o tempo de residência da mistura bifásica é de aproximadamente 5 *seg.*

Os perfis radiais de velocidade, tanto da fase gasosa quanto da fase sólida, são mostrados nas Figuras 6.8 e 6.9 para diferentes alturas dentro do regenerador tipo *riser*. Estes perfis mostram tendências similares nas duas fases, assim como a tendência do fluido escoar preferencialmente pelas paredes do reator. Esta magnitude da velocidade permite que o contato entre os reagentes seja adequada, permitindo que os componentes interajam entre eles para obter os produtos de reação.

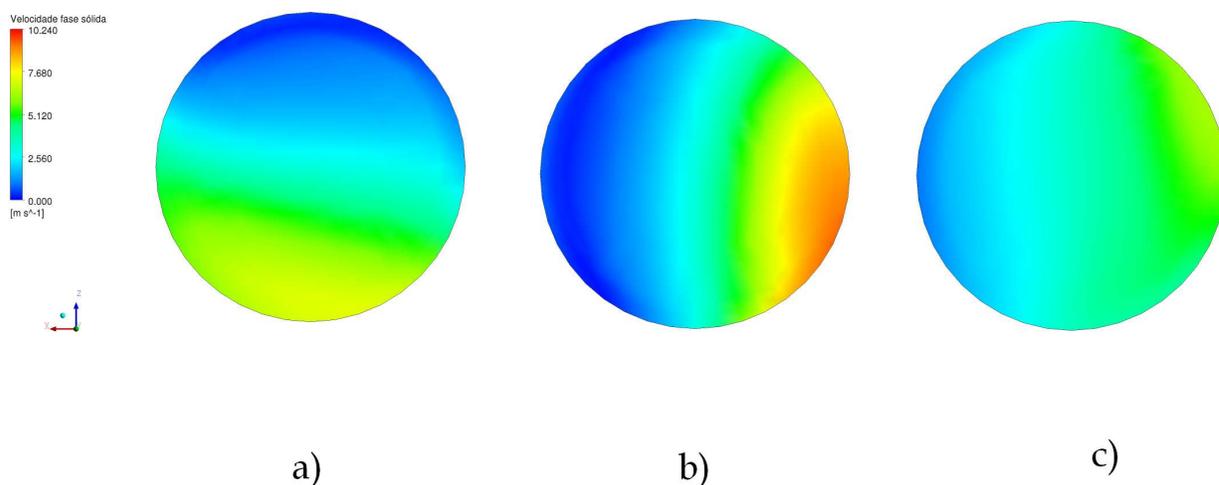


Figura 6.8: Perfis radiais de velocidade da fase gasosa a diferentes alturas no regenerador após 19,5 seg. de simulação. Caso 1. a) 14m b) 19m c) 29m. Caso 1.

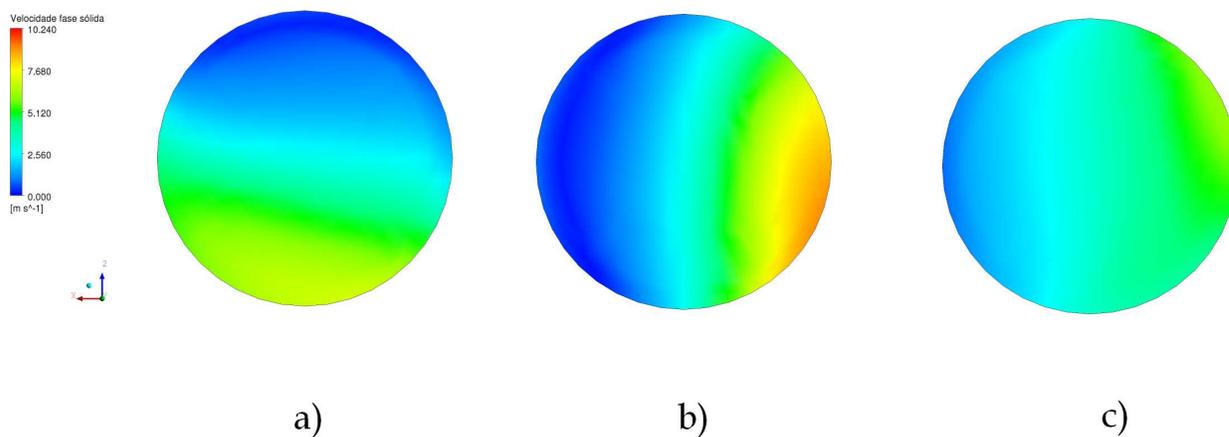


Figura 6.9: Perfis radiais de velocidade da fase sólida a diferentes alturas no regenerador após 19,5 seg. de simulação. Caso 1. a) 14 m b) 19 m c) 29m. Caso 1.

6.3.3 Fração Volumétrica da Fase Sólida

Para analisar esta variável do processo, foi utilizada como condição inicial uma fração de 0.4 de catalisador e um limite de empacotamento de 0,63.

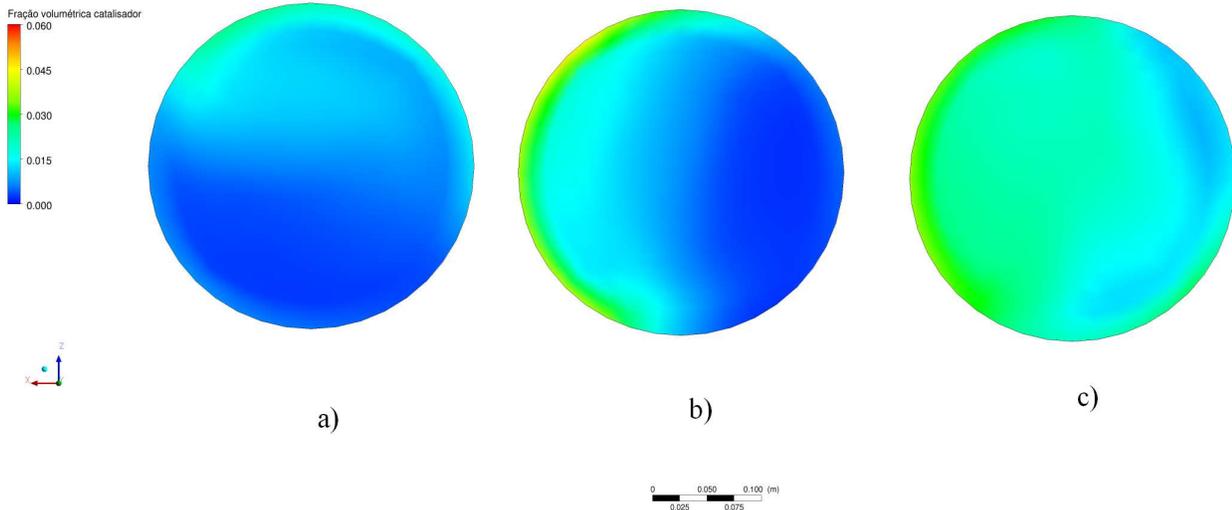


Figura 6.10: Média temporal dos campos de fração volumétrica da fase dispersa nas alturas de: a) 14 m b) 19 m c) 29m. Caso 1.

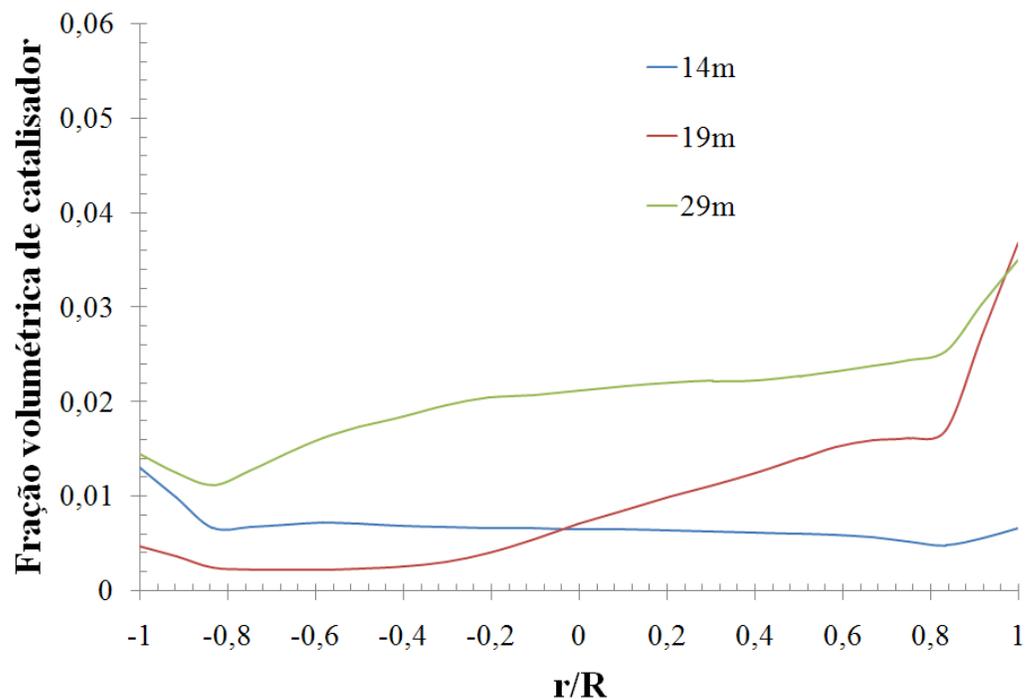


Figura 6.11: Perfil radial de fração volumétrica de sólidos para diferentes alturas no regenerador. a) 14 m b) 19 m c) 29m. Caso 1.

A Figura 6.10 apresenta os perfis de fração volumétrica da fase dispersa a diferentes alturas (14, 19 e 29 m.), no interior do regenerador. Observa-se a tendência dos sólidos de se dirigir até as paredes, formando um anel de catalisador similar ao do “*core annulus*”, que é comum para este tipo de processo na indústria do petróleo.

Os perfis radiais em duas dimensões da média temporal de fração volumétrica de sólidos a três alturas diferentes são mostrados na Figura 6.11. Estes perfis esclarecem a tendência dos sólidos de se aproximar às paredes do regenerador.

6.3.4 Composição dos Reagentes e Produtos

Para este primeiro caso de estudo, foram utilizadas duas metodologias de reação: o conjunto de reações volumétricas da Tabela 5.6, as quais contém C , O_2 e H_2 como principais reagentes, e a reação em fase heterogênea, a qual foi aplicada mediante uma UDF compatível com o *software* FLUENT[®] V12³.

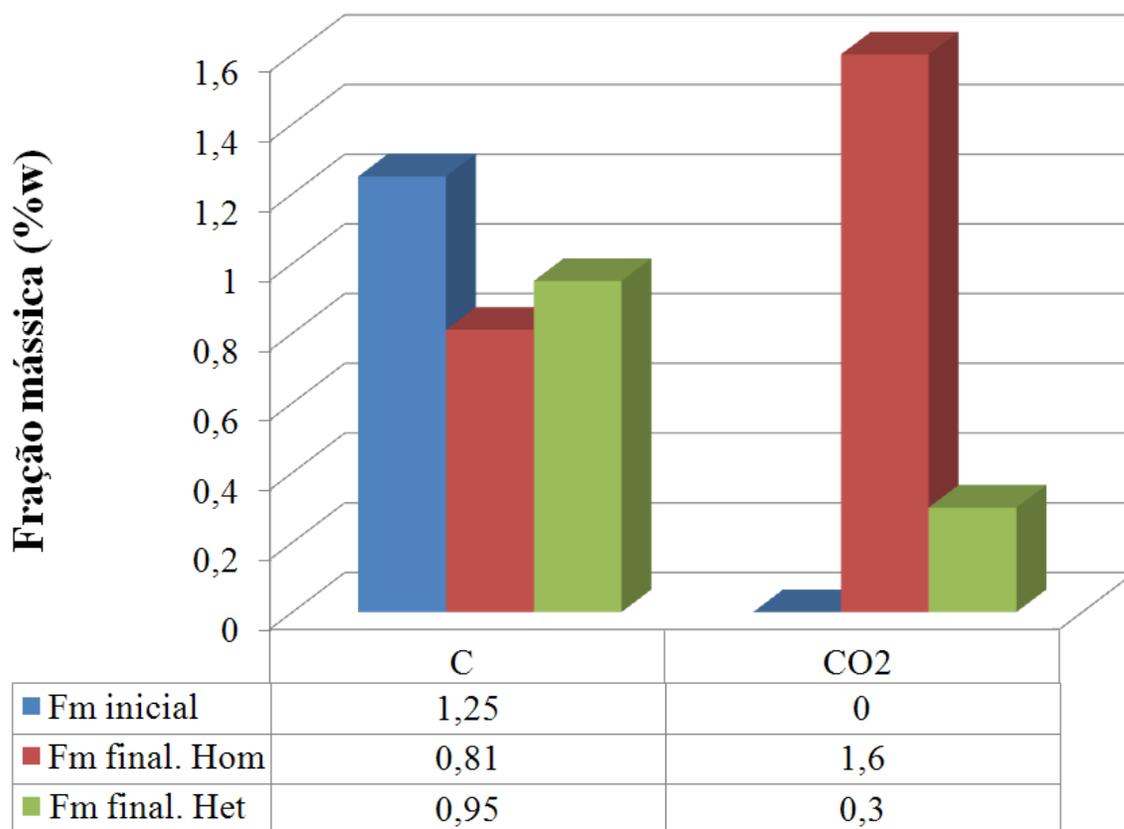


Figura 6.12: Frações mássicas de C e CO_2 no começo e no fim do processo das duas metodologias de reação após 19,5 seg. de simulação. Caso 1.

³Este código compatível com o *software* FLUENT[®] é Detalhado no Capítulo 8.

As composições dos principais componentes presentes no sistema reativo de combustão, são mostradas na Figura 6.12. Observa-se que para a metodologia de reação homogênea (cor vermelha na Figura), o Carbono apresentou uma redução do seu teor, que inicialmente continha 1,25 %w (cor azul) e no final do processo reativo o teor de Carbono foi de 0,81 %w na saída do regenerador. Para a metodologia reativa em fase heterogênea, ou seja, na superfície do catalisador (cor verde), apresentou-se redução menor do teor de Carbono, contendo no final do processo reativo uma fração mássica de 0,95 %w.

O CO_2 teve uma composição de 1,6 %w na saída do regenerador para o conjunto de reações volumétricas, mostrando a presença de reações exotérmicas e a produção de gases de combustão. Lembrando que, estas reações permitem que, após a regeneração, o catalisador seja recirculado novamente ao reator *riser*, dando continuidade ao processo de craqueamento catalítico fluidizado, FCC.

Por outro lado, a composição de CO_2 ao final do processo reativo em fase heterogênea foi de 0,3 %w. Este valor de fração mássica na segunda metodologia é bem menor, comparado com o resultado do sistema homogêneo. Isto poderia ser o resultado da robustez da UDF, já que ela descreve uma reação simples de primeira ordem sem a presença de hidrogênio nem reações reversas no sistema reativo. É necessário ainda, trabalhar no melhoramento do código.

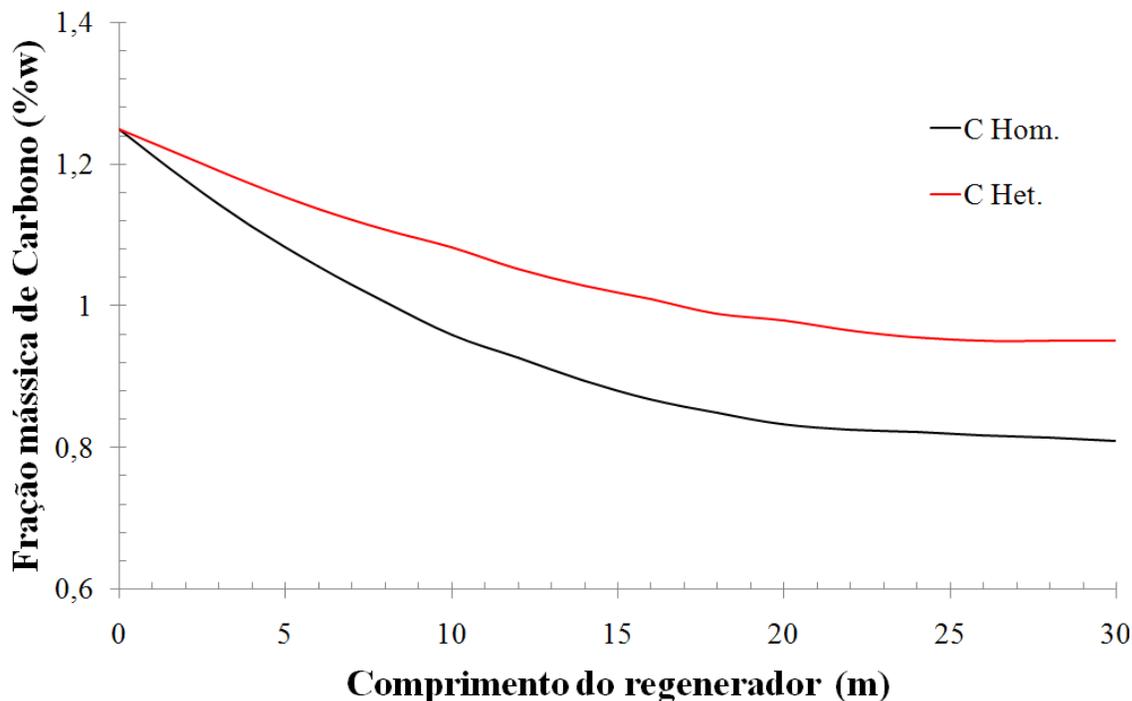


Figura 6.13: Diminuição da composição de Carbono para cada uma das metodologias de reação.

As Figura 6.13 mostra os perfis de diminuição da composição de Carbono para as duas metodologias reativas, evidenciando que do sistema de reação em fase homogênea foram obtidos os resultados mais satisfatórios.

Se bem é sabido que no processo real de regeneração, as reações de combustão de coque são desenvolvidas principalmente na superfície do catalisador, estes resultados comparativos das metodologias de reação são o começo para o aprimoramento do sistema reativo em fase heterogênea.

6.3.5 Calor de reação

A Figura 6.14, mostra o calor de reação do sistema. Pode se observar que o maior valor da variável se encontra na entrada do regenerador, no começo do processo de reação, evidenciando que estas reações são muito rápidas e altamente exotérmicas.

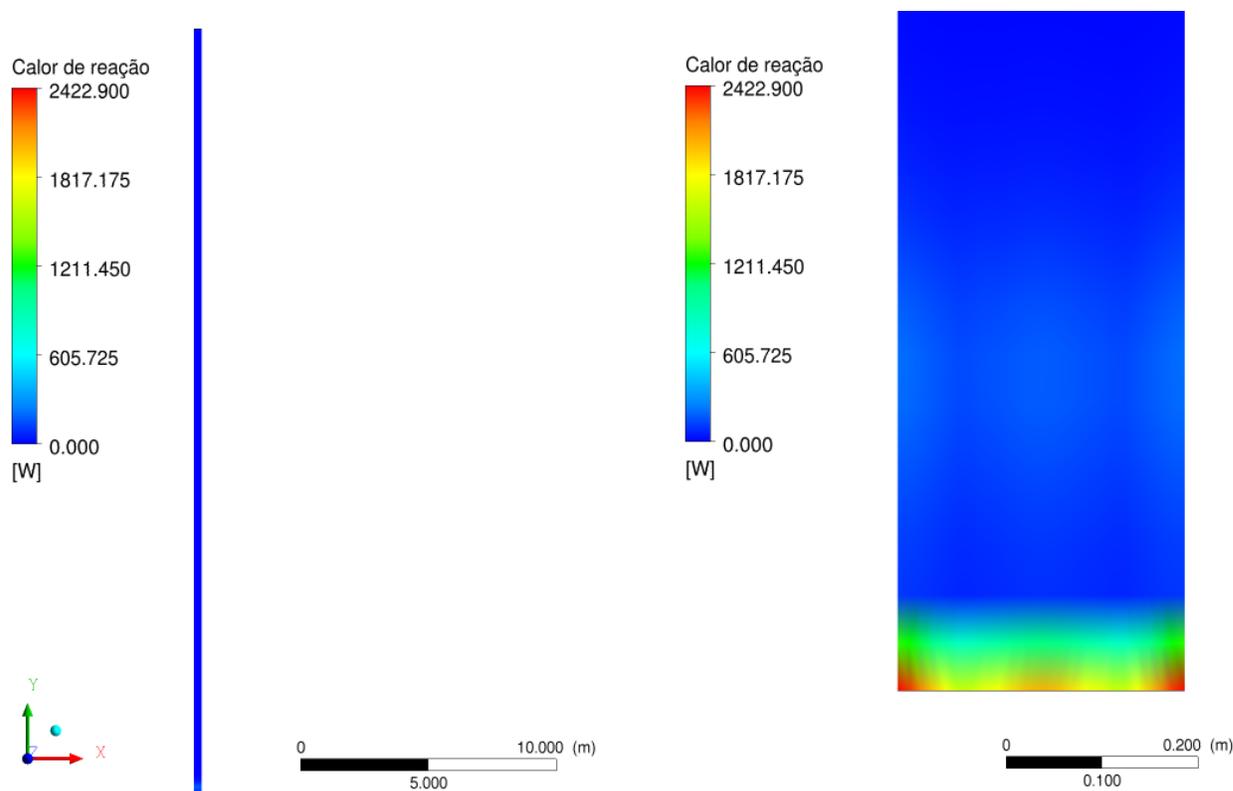


Figura 6.14: Média temporal do calor de reação, após 19,5 seg. de simulação. Caso 1.

6.4 CASO 2. Combustão Não Pré-Misturada

As simulações para este caso de estudo foram desenvolvidas utilizando a geometria da Figura 5.2 junto com as condições fluidodinâmicas e cinéticas do caso de estudo anterior, aplicando de maneira semelhante as duas metodologias reativas. Estas análises foram realizadas com o intuito de comparar padrões de mistura, propriedades do escoamento e desempenho da cinética de regeneração.

O tempo real do processo simulado é também de 19,5 *seg* como no caso 1 e os testes foram feitos sob a premissa de que os modelos utilizados neste novo sistema já foram validados mediante a comparação com dados experimentais (Seção 6.2).

Nesta modificação do processo de combustão, o combustível e o agente oxidante são inseridos no domínio de solução por duas entradas diferentes, separadas uma da outra por uma distância de 1 *m* e um ângulo de 45°, com o qual é chamada “Combustão não Pré-misturada”.

A seguir, são apresentadas as médias temporais dos campos das principais variáveis fluidodinâmicas e cinéticas, que foram o resultado das simulações transientes e tridimensionais do processo de regeneração em unidades de FCC.

6.4.1 Temperatura das Fases

A Figura 6.15 apresenta os perfis axiais de temperatura das fases sólida e gasosa após 19,5 segundos de tempo real. Estes perfis mostram que o máximo valor de temperatura atingido nas simulações é de 763 *K* no ponto de encontro entre as duas entradas, no qual tem-se a presença de turbulência e contato entre os componentes das fases. Após este ponto de encontro, as duas fases começam escoar através do regenerador, mantendo o valor médio de temperatura ao redor de 641 *K*.

A razão pela qual a temperatura não excede o valor da condição inicial para a fase dispersa poderia ser que de acordo com as condições de contorno propostas por BAI *et al.* (1998) a velocidade inicial da fase sólida (entrada lateral) é muito baixa comparada com a velocidade da fase gasosa, isto faz que mesmo depois de atingir o tempo de simulação estabelecido, que foi de 19,5 segundos, ainda o contato entre os reagentes não é suficiente para alcançar o ponto máximo da reação de combustão.

O objetivo principal no momento da realização do caso 2 foi a comparação das simulações com os resultados do caso 1, e observar as possíveis mudanças (favoráveis e desfavoráveis) ao utilizar a geometria modificada com as mesmas condições do trabalho apresentado por BAI *et al.* (1998). Porém, é necessário o ajuste das condições de contorno para esta nova configuração de regenerador.

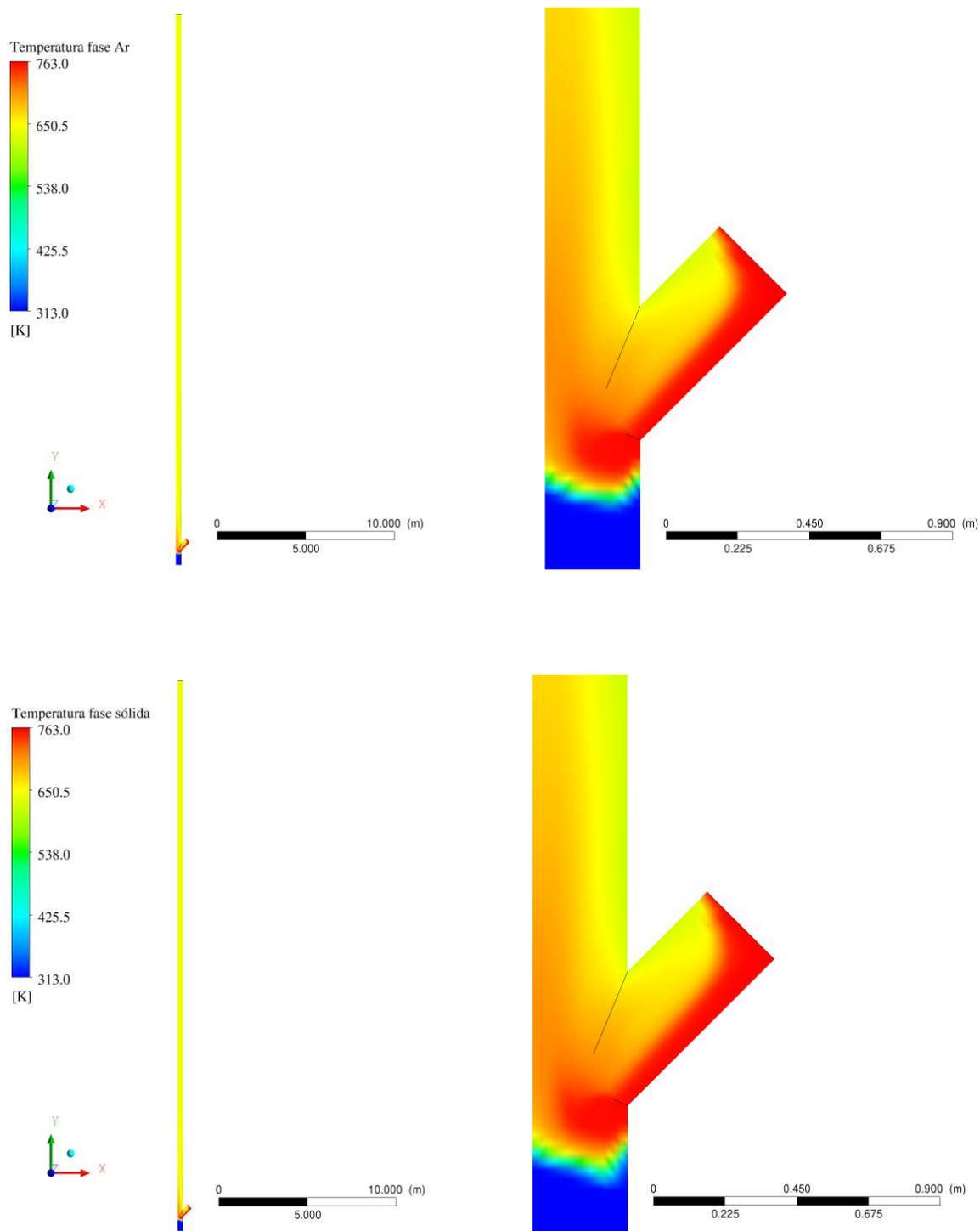


Figura 6.15: Perfil de temperatura de ambas fases após 19,5 segundos de simulação. Caso 2.

A figura ?? mostra o diagrama em duas dimensões do valor médio no tempo da temperatura das fases. Observa-se que só na altura de 1 m de comprimento do regenerador existe uma leve elevação da temperatura, convergindo posteriormente em um valor constante.

6.4.2 Velocidade das Fases

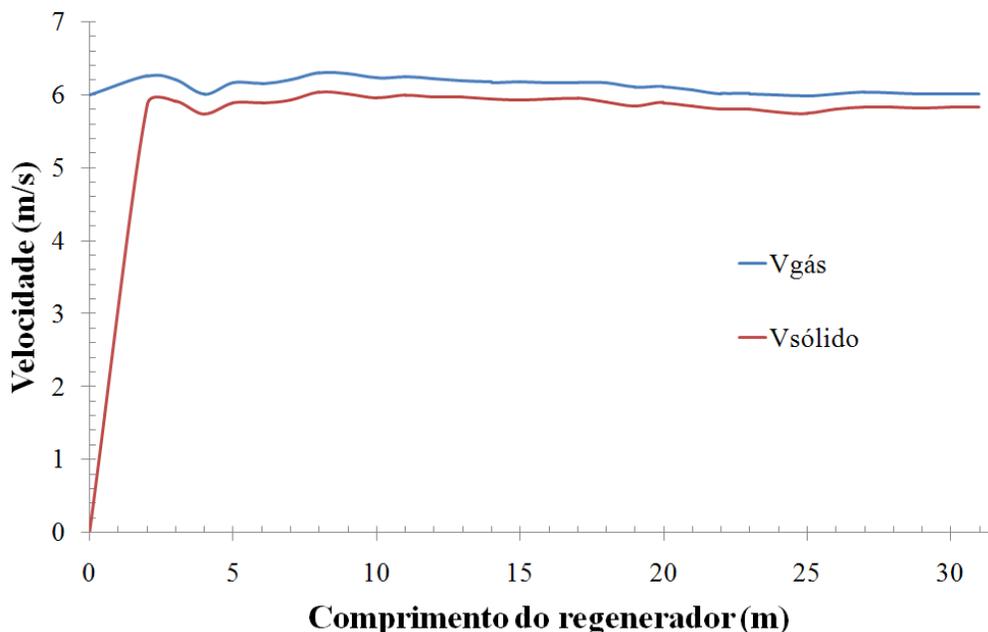


Figura 6.16: Média temporal da velocidade das fases. Caso 2.

A Figura 6.16 apresenta as médias temporais dos campos de velocidade das fases sólida e gasosa para o segundo caso de estudo após 19,5 segundos de tempo real simulado. Nesta Figura é possível observar que o valor da velocidade se estabiliza ao redor de 6 m/s a partir da altura de 2 m até a saída do regenerador.

A Figura 6.17 mostra o caminho preferencial do escoamento da mistura das fases dentro do regenerador, observando-se a tendência de escoar perto das paredes, onde o valor é maior.

No ponto de encontro das duas fases apresenta-se turbulência, a qual é mostrada no diagrama de vetores da Figura 6.18. Observa-se que o movimento circular das fases não se encontra na intersecção das duas entradas e sim, na entrada lateral do regenerador. Isto devido provavelmente à magnitude maior da velocidade da fase gasosa, portanto, parte do gás que escoar dentro do regenerador invade a entrada lateral produzindo a antecipação dos redemoinhos.

A Figura 6.18 também esclarece o sentido e a direção do escoamento mediante o uso de vetores, o que facilita a visualização do sistema. Da mesma forma, a Figura 6.19 apresenta as linhas de corrente para o escoamento do gás e das partículas. Nas linhas de corrente da fase sólida é possível reconhecer os redemoinhos que são formados na entrada lateral, próximo da intersecção das duas entradas.

Os perfis radiais de velocidade da fase dispersa são mostrados na Figura 6.20 para três

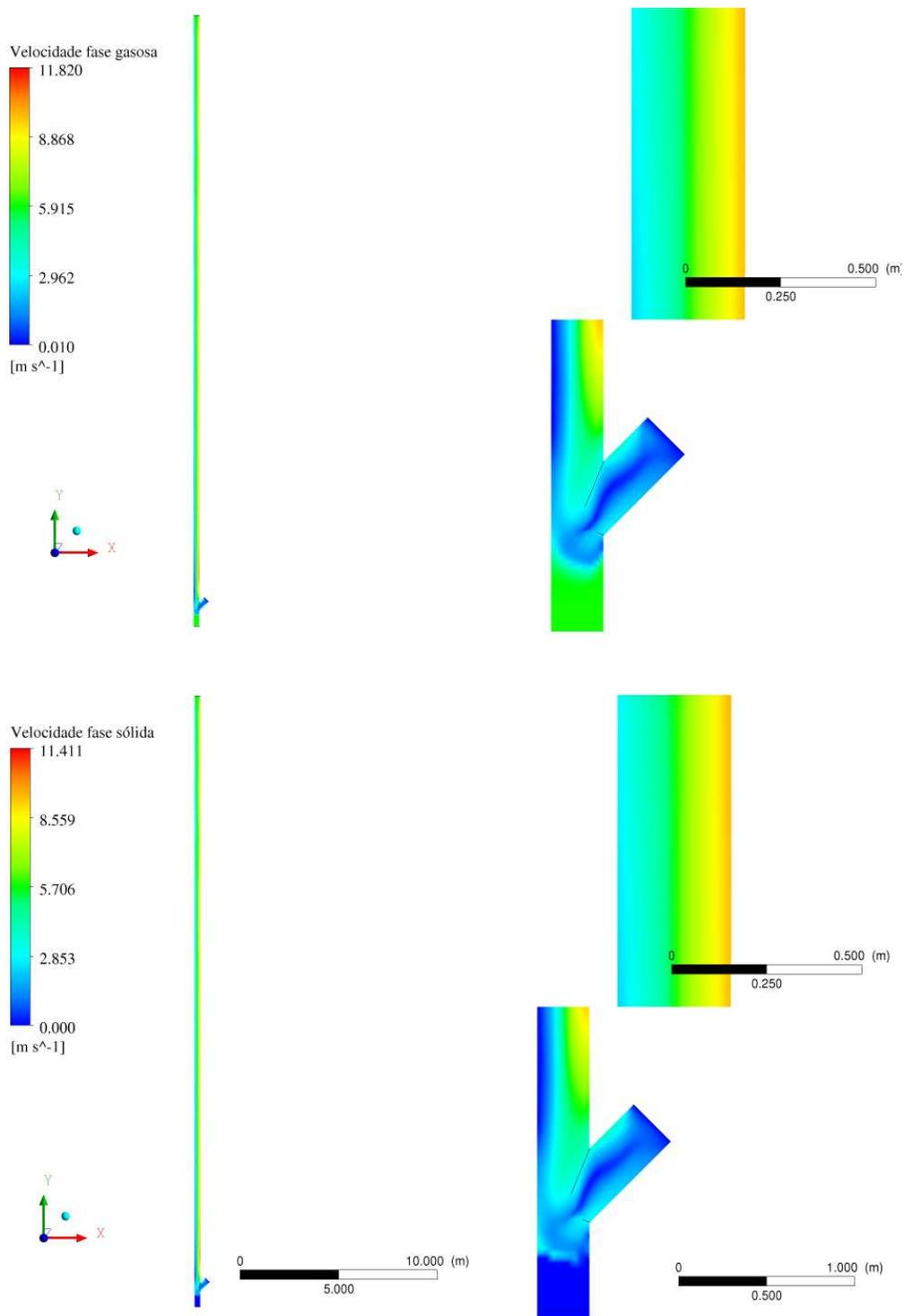


Figura 6.17: Perfil de velocidade das duas fases após 19,5 segundos de simulação. Caso 2.

alturas diferentes do regenerador: 4, 12 e 25 m. Observa-se que o valor máximo de velocidade encontra-se ao redor de 12 m/s no começo do reator (4 m).

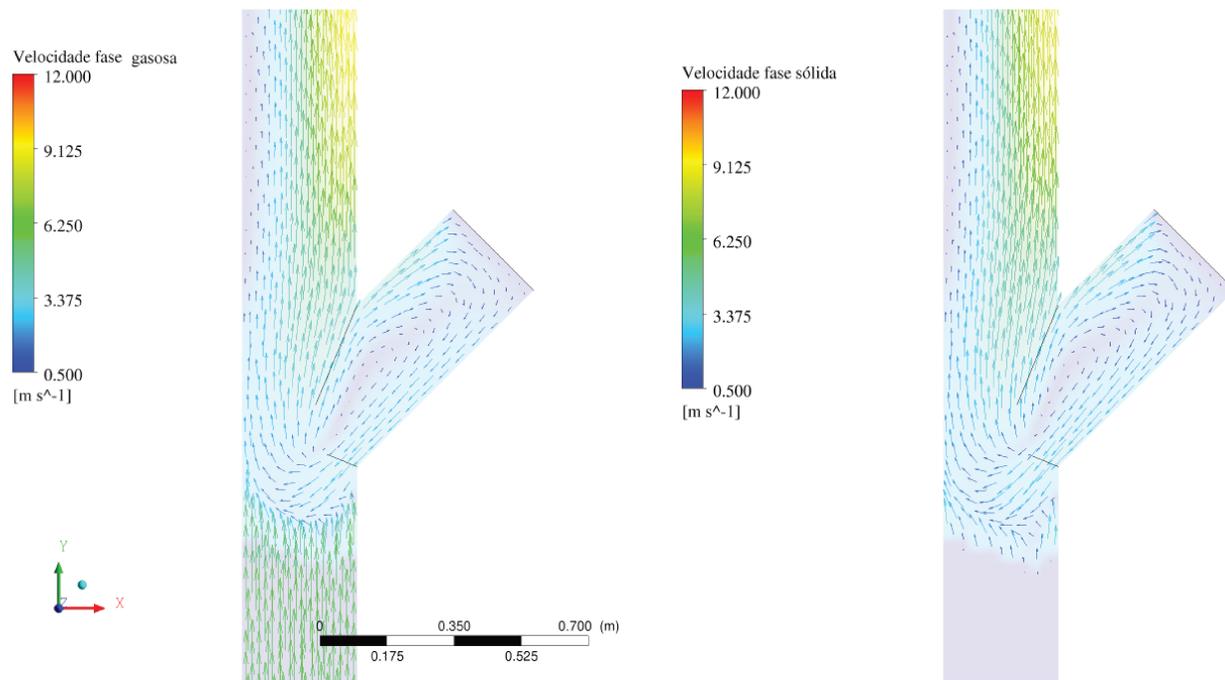


Figura 6.18: Diagrama de vetores velocidade das fases sólida e gasosa. Caso 2.

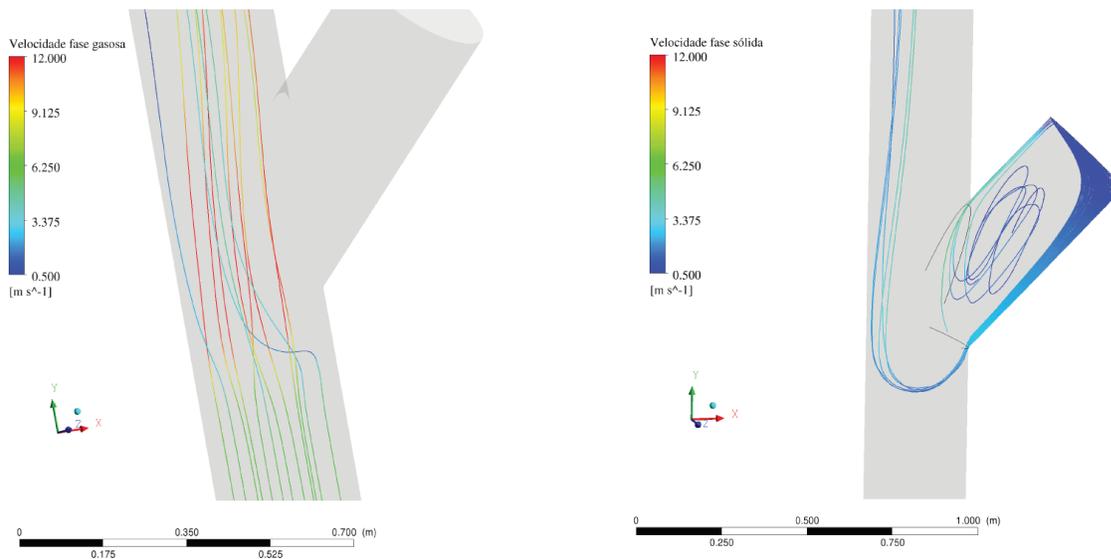


Figura 6.19: Diagrama das linhas de corrente para o escoamento das duas fases. Caso 2.

6.4.3 Fração Volumétrica da Fase Dispersa

As condições iniciais e de contorno para as simulações da fração volumétrica de catalisador foram as mesmas utilizadas no caso 1, e os resultados são mostrados nas Figuras a seguir.

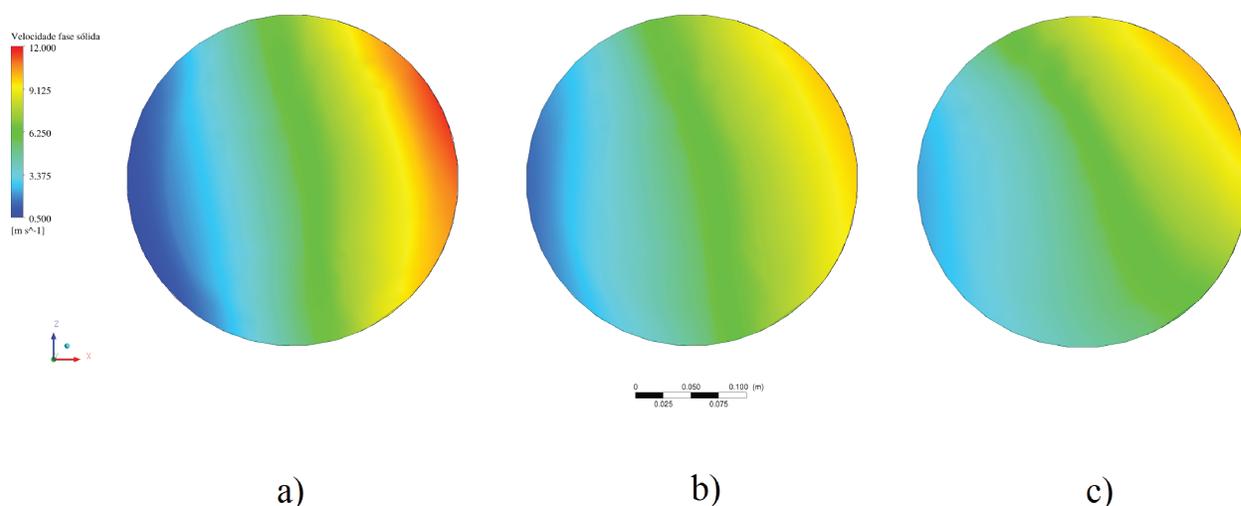


Figura 6.20: Perfis radiais dos campos de velocidade a três alturas de regenerador. a) 6 m b) 12 m c) 23 m. Caso 2.

A Figura 6.21 apresenta o perfil axial de fração volumétrica após atingir o tempo de simulação estabelecido. É possível observar que o comprimento da entrada lateral possui a magnitude suficiente para que os sólidos formem o perfil característico de acordo com a inclinação de dita entrada. Nota-se também que na região de intersecção das duas fases, a força da fase gasosa além de reter as partículas de catalisador, as transporta de maneira ascendente através do regenerador.

A faixa de valores resultantes correspondentes à variável fração volumétrica encontra-se ao redor de 0,001 (valor mínimo) e 0,01 (valor máximo), escoando preferencialmente pelo lado oposto da entrada lateral, isto pode ser devido ao conjunto da velocidade da fase sólida e a força que exerce o gás no escoamento vertical e ascendente.

A Figura 6.22 mostra os perfis radiais da fração volumétrica de catalisador para três diferentes alturas do reator: 6, 12 e 23 m. Estes perfis elucidam o comportamento das partículas dispersas já visto na Figura 6.21 escoando pelo lado oposto da entrada lateral (lado esquerdo nas Figuras).

Finalmente, apresenta-se um diagrama em duas dimensões às mesmas alturas escolhidas para análise (Figura 6.23), o qual permite a melhor compreensão de dito comportamento.

6.4.4 Composição de CO_2

Assim como especificado no caso de estudo 1, para este caso foram utilizadas duas metodologias de reação as quais consistem em um sistema de reação em fase homogênea (conjunto de seis reações volumétricas mostradas na Tabela 5.6) e um sistema de reação em fase heterogênea (“*User Defined Function*” aplicada na reação de combustão completa do

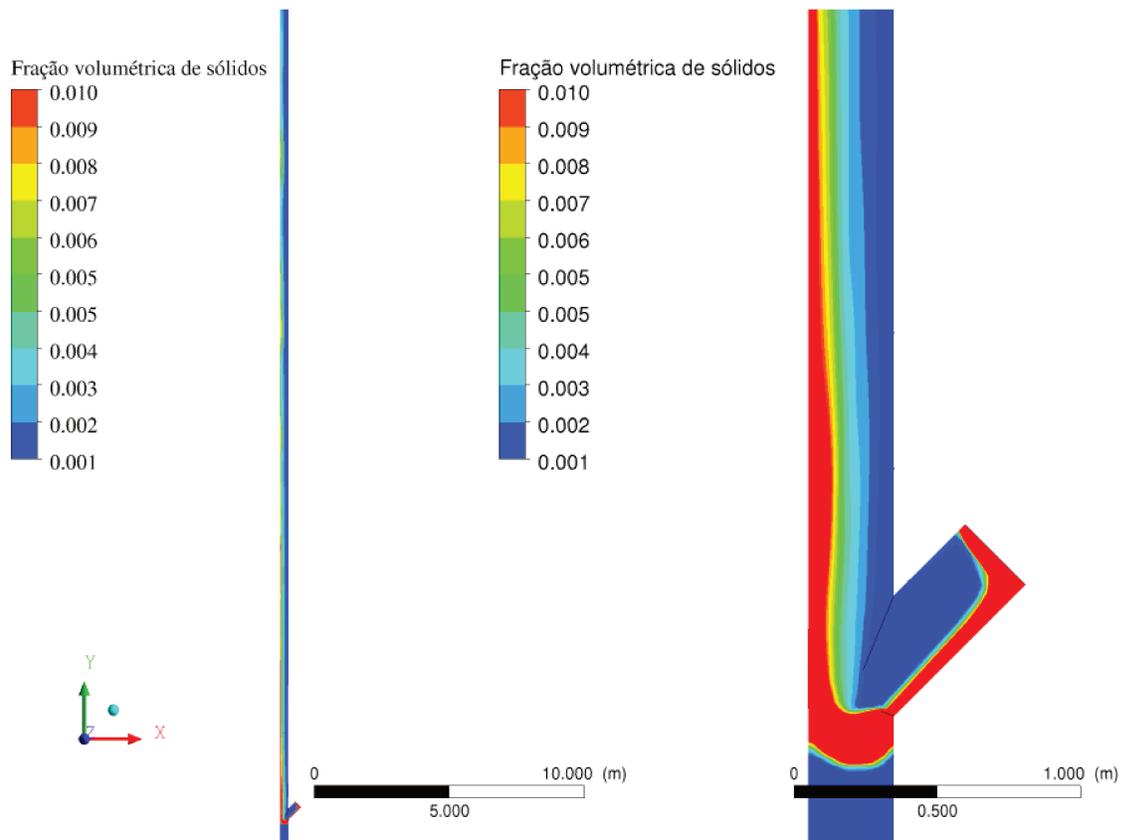


Figura 6.21: Perfil axial dos campos de fração volumétrica da fase sólida após 19,5 seg de simulação. Caso 2.

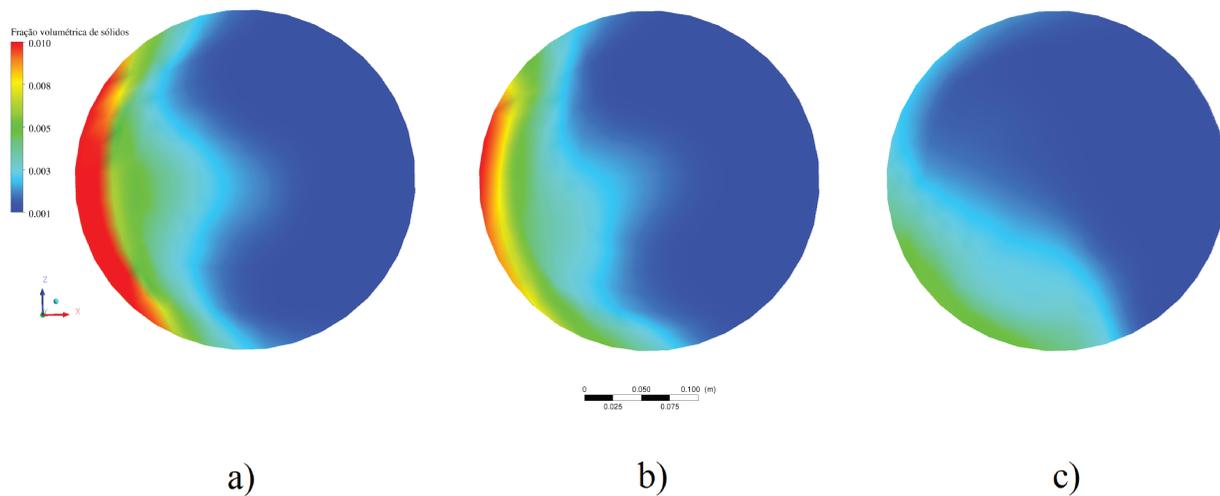


Figura 6.22: Média temporal dos campos de fração volumétrica da fase dispersa nas alturas de a) 6 m b) 12 m c) 23 m. Caso 2.

carbono na superfície do catalisador).

Foi utilizada uma composição inicial de carbono de 1,25 %w para ambos métodos, com

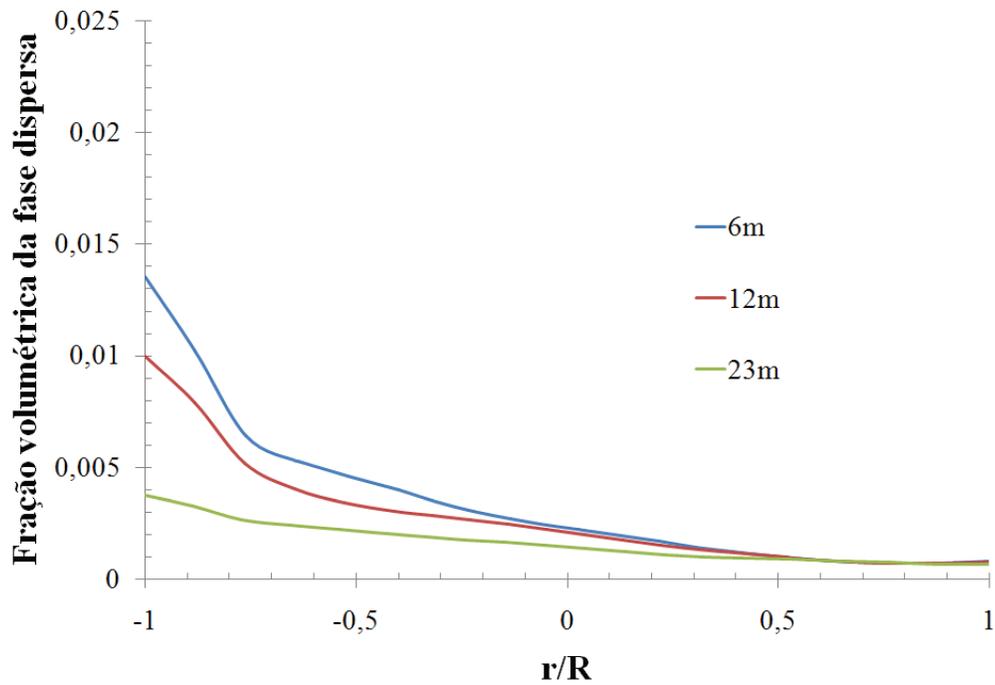


Figura 6.23: Perfis radiais da fração volumétrica de sólidos a diferentes alturas a) 6 m b) 12 m c) 23 m. Caso 2.

razão mássica de Hidrogênio para Carbono (H/C) de 0,3 e o modelo “*Finite – Rate/Eddy – Dissipation*” para descrever a cinética do sistema reativo.

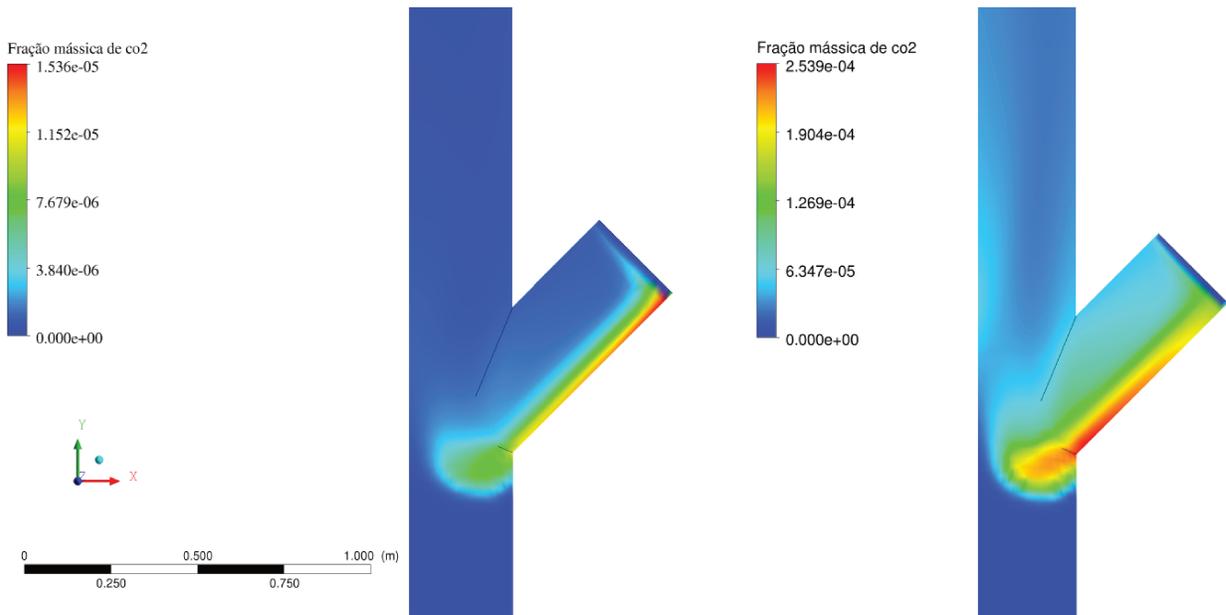


Figura 6.24: Perfil axial da fração mássica de CO_2 para as duas metodologias de reação: homogênea (esquerda) e heterogênea (direita). Caso 2.

A Figura 6.24 mostra os perfis axiais da fração mássica de CO_2 ao atingir 19,5 segundos

de tempo real simulado para as metodologias reativas homogênea e heterogênea. Pode se observar que embora exista produção de CO_2 , a quantidade é muito baixa comparada com os resultados do caso 1.

A razão pela qual no caso 1 a reação começa a partir do início do processo é porque quando os reagentes são inseridos no sistema, estes encontram-se previamente pré-misturados, então, mesmo que a fase dispersa esteja entrando com velocidade baixa, esta variável não afetou de maneira significativa o desenvolvimento das reações. Já no caso da combustão não pré-misturada, a velocidade de entrada tanto da fase gasosa quanto da fase dispersa são variáveis igualmente significativas devido que, as duas fases devem se encontrar e se misturar antes do começo das reações.

As análises de composição na saída de reagentes e produtos devem ser realizadas após a modificação da condição de velocidade da fase dispersa na entrada lateral. Neste sistema foram utilizadas as condições relatadas no trabalho de BAI *et al.* (1998), mas a pesquisa sobre regeneração de catalisadores para processos de Craqueamento Catalítico Fluidizado está aberta a melhoras e otimização dos resultados aqui apresentados, dando continuidade ao complexo exercício do aprendizado.

Capítulo 7

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O regenerador é um equipamento vital no desenvolvimento do processo de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC). Por tal razão a relevância do seu estudo e análise detalhada das suas variáveis de resposta.

A literatura especializada junto com a experiência do grupo de pesquisa, fornecem as ferramentas necessárias para a realização de uma diversa e abrangente quantidade de testes e ensaios computacionais preliminares à convergência do processo, os quais favorecem a viabilidade das simulações.

A validação com dados experimentais dos modelos fluidodinâmicos e cinéticos utilizados na combustão de coque para a regeneração de catalisadores de FCC foi satisfatória até o ponto onde foram encontrados dados experimentais, fato que possibilita a continuidade do trabalho de pesquisa, oferecendo confiabilidade nas simulações e testes subsequentes.

Os resultados das simulações para o processo de combustão não pré-misturada revelaram um desempenho favorável na queima de coque, especialmente quando utilizada a metodologia de reação em fase homogênea (conjunto de reações volumétricas). Na metodologia de reação heterogênea o desempenho foi menor, mas vislumbrou-se a produção de CO_2 . É necessária a reformulação desta segunda metodologia, especificamente a revisão e possível aplicação de melhoras ou refino no código que descreve a combustão de coque na superfície do catalisador.

Apesar de que o sistema de combustão de coque não pré-misturada não obteve o desempenho desejado na cinética de regeneração, os resultados das simulações transientes utilizando as duas metodologias de reação oferecem uma idéia sobre o comportamento do processo, deixando o espaço aberto para novas perguntas e respostas na compreensão do processo de FCC.

Recomenda-se o ajuste das condições iniciais e de contorno para o sistema de combustão não pré-misturada, a fim de melhorar e desenvolver a otimização do processo reativo.

O estudo das emissões de Nitrogênio e compostos NO_x , assim como a análise do sistema incluindo transferência de massa entre as duas fases para a metodologia de reação heterogênea é recomendado no presente trabalho.

Considerar a possibilidade de aplicar o modelo “*Euleriano – Lagrangiano*” na combustão de coque em regeneradores de FCC com o intuito de fazer o seguimento detalhado do comportamento das partículas de catalisador. Este modelo calcula a trajetória de cada partícula individual utilizando a segunda lei de *Newton*, a interação entre as partículas pode ser descrita pela energia potencial ou a dinâmica de colisões. Esta metodologia tem a vantagem de conhecer exatamente a trajetória da partícula e as variáveis do sistema. No entanto, requer alto esforço computacional, ainda mais quando os campos de velocidade das fases sólida e gasosa estão acoplados.

Capítulo 8

ANEXOS

8.1 Código de Programação em C para a Reação de Combustão de Coque em Fase Heterogênea

Para o desenvolvimento das simulações do sistema reativo em fase heterogênea, foi necessária uma sub-rotina chamada *User Defined Function* (UDF) escrita em linguagem de programação C, e compatível com o *software* comercial ANSYS – FLUENT®.

Esta sub-rotina para a reação $C + O_2 \rightarrow CO_2$ em fase heterogênea é mostrada a seguir.

```
#include "udf.h"
static const real Arrhenius = 1.4e08;
static const real E_Activation = 1.612e08;
#define SMALL_S 1.e-29
DEFINE_HET_RXN_RATE(arrh,c,t,hr,mw,yi,rr,rr_t)
{
Domain **domain_reactant = hr->domain_reactant;
real *stoich_reactant = hr->stoich_reactant;
Thread **pt=THREAD_SUB_THREADS(t);
/* for each phase */
Thread *tp = pt[0];
Thread *ts = pt[1];
int *reactant = hr->reactant;
int i;
int sp_id;
int dindex;
Thread *t_reactant;
```

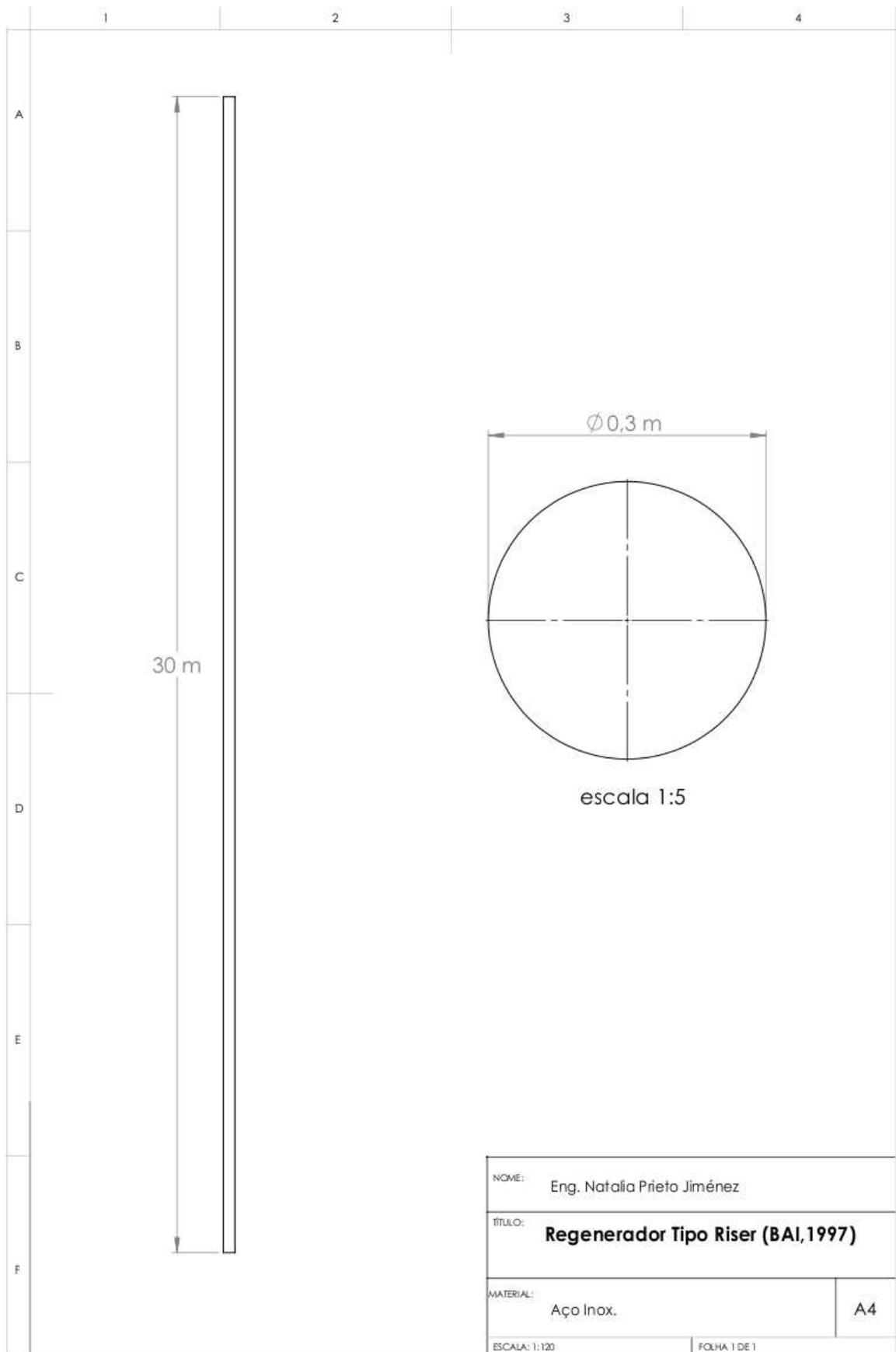
```

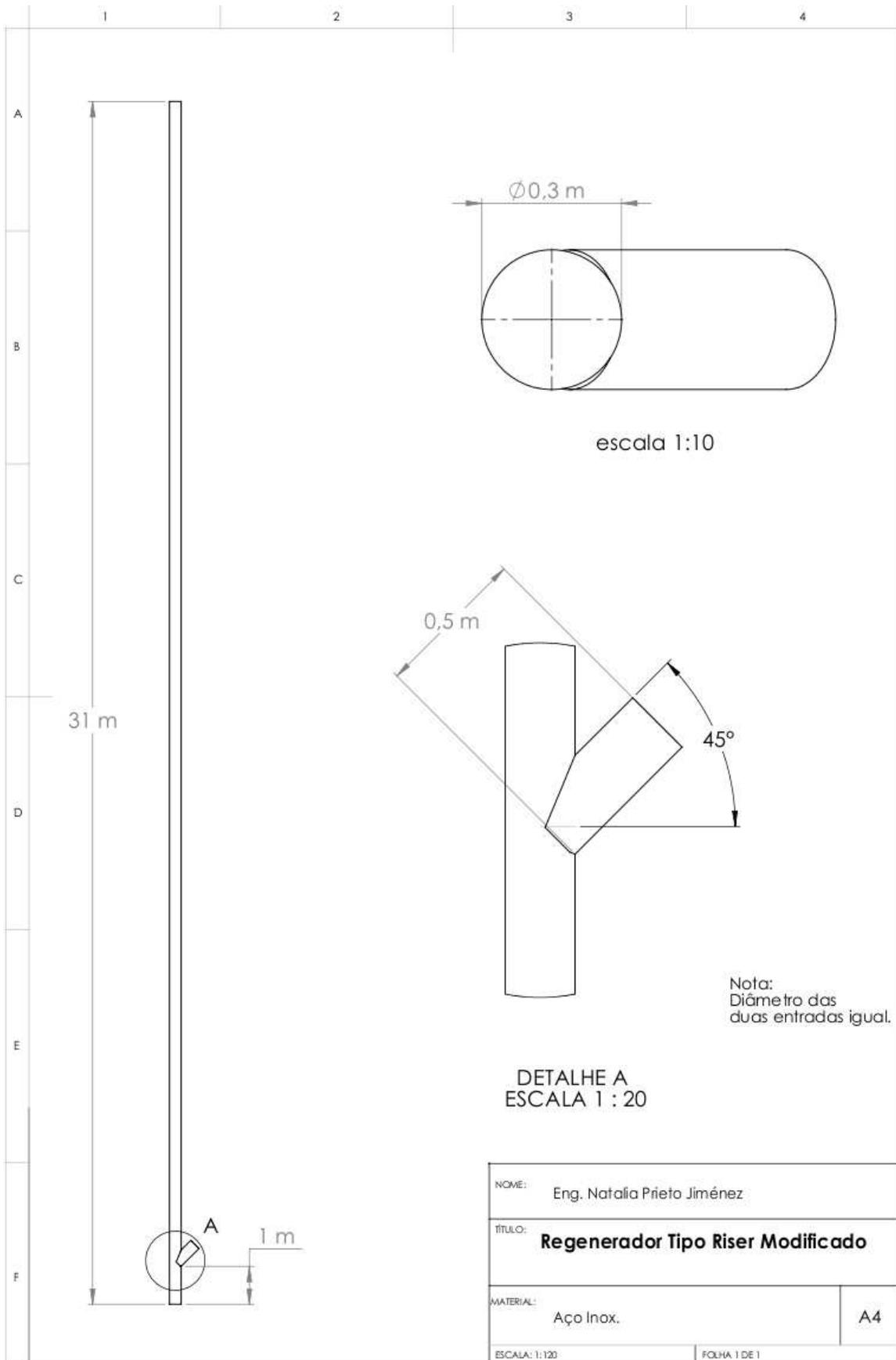
real ci;
/* obtain temperature from cell for each phase */
real Tp=C_T(c,tp);
real Ts=C_T(c,ts);
real T=(Tp+Ts)/2.;
/* instead of compute rr directly, compute log(rr) and then
take exp */
*rr = 0;
for (i=0; i < hr->n_reactants; i++)
{
sp_id = reactant[i]; /* species ID to access mw and yi */
if (sp_id == -1) sp_id = 0; /* if phase does not have species,
mw, etc. will be stored at index 0 */
dindex = DOMAIN_INDEX(domain_reactant[i]);
/* domain index to access mw & yi */
t_reactant = THREAD_SUB_THREAD(t,dindex);
/* get conc. */
ci = yi[dindex][sp_id]*C_R(c,t_reactant)/mw[dindex][sp_id];
ci = MAX(ci,SMALL_S);
*rr += stoich_reactant[i]*log(ci);
}
*rr += log(Arrhenius + SMALL_S) -
E_Activation/(UNIVERSAL_GAS_CONSTANT*T);
/* 1.e-40 < rr < 1.e40 */
*rr = MAX(*rr,-40);
*rr = MIN(*rr,40);
*rr = exp(*rr);

```

8.2 Geometria e Dimensões Detalhadas do Projeto

Um diagrama a escala real do equipamento tomado da literatura e do equipamento modificado foram desenhados no *Software* comercial de CAD “SolidWorks®”. Estes diagramas têm como objetivo a fácil reprodução das geometrias em trabalhos futuros.





Referências Bibliográficas

- ABUL-HAMAYEL(2003)** M. ABUL-HAMAYEL. Kinetic modeling of high-severity fluidized catalytic cracking. *Fuel*, 82:1113–1118. Citado na pág. 10
- ALI et al.(1997)** H. ALI, S. ROHANI, e J. P. CORRIOU. Modelling and control of a riser type fluid catalytic cracking (fcc) unit. Em *Trans IChemE 75 A*. Citado na pág. 9
- ARANDES et al.(1999)** J. M. ARANDES, I. ABAJO, I. FERNÁNDEZ, D. LÓPEZ, e J. BILBAO. Kinetics of gaseous product formation in the coke combustion of a fluidized catalytic cracking catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38:3255–3260. Citado na pág. 19
- ARTHUR(1951)** J. R. ARTHUR. Reaction between carbon and oxygen. Em *Transactions of the Faraday Society*. Citado na pág. 62
- BABICH et al.(2005)** I. V. BABICH, K. SESHAN, e L. LEFFERTS. Nature of nitrogen specie in coke and their role in nox formation during fcc catalyst regeneration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 59:205–211. Citado na pág. 23
- BAI et al.(1997)** D. BAI, J. X. ZHU, Y. JIN, e Z. YU. Novel designs and simulations of fcc riser regeneration. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36:4543–4548. Citado na pág. xxiv, xxvii, 13, 52, 54, 55, 58, 64, 65
- BAI et al.(1998)** D. BAI, J. X. ZHU, Y. JIN, e Z. YU. Simulation of fcc catalyst regeneration in a riser regenerator. *The Chemical Engineering Journal*, 71:97–109. Citado na pág. xxvii, 13, 26, 54, 60, 61, 64, 65, 66, 69, 76, 84
- BARTH et al.(2004)** J. O. BARTH, A. JENTYS, e J. A. LERCHER. On the nature of nitrogen-containing carbonaceous deposits on coked fluid catalytic cracking catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43:2368–2375. Citado na pág. xxiii, 22
- BAYRAKTAR e KUGLER(2003)** O. BAYRAKTAR e E. KUGLER. Coke content of spent commercial fluid catalytic cracking (fcc) catalysts. determination by temperature-programmed oxidation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71:867–874. Citado na pág. 14, 16
- BIRD et al.(1987)** R. B. BIRD, W. E. STEWART, e E. N. LIGHTFOOT. *Transport Phenomena*. Jhon Wiley and Sons Inc. New York, 1 edição. Citado na pág. 57

- BOLLAS et al.(2007)** G. M. BOLLAS, I. A. VASALOS, A. A. LAPPAS, D. K. LATRIDIS, S. S. VOUTETAKIS, e S. A. PAPADOPOULOU. Integrated fcc riser–regenerator dynamics studied in a fluid catalytic cracking pilot plant. *Chemical Engineering Science*, 62: 1887–1904. Citado na pág. xxvii, 10, 62
- BRENNEN(2006)** C. E. BRENNEN. *Fundamentals of Multiphase Flow*. Academic Press, 1 edição. Citado na pág. 31
- CAO et al.(2008)** B. CAO, P. ZHANG, X. ZHENG, C. XU, e J. GAO. Numerical simulation of hydrodynamics and coke combustion in fcc regenerator. *Petroleum Science and Technology*, 26:256–269. Citado na pág. 13, 26
- CERQUEIRA et al.(2001)** H. S. CERQUEIRA, P. MAGNOUX, D. MARTIN, e M. GUINET. Coque formation and coke profiles during the transformation of various reactants at 450°C over a ushy zeolite. *Applied Catalysis A: General*, 208:359–367. Citado na pág. 17
- CERQUEIRA et al.(2005)** H. S. CERQUEIRA, C. SIEVERS, G. JOLY, P. MAGNOUX, e J. A. LERCHER. Multitechnique characterization of coke produced during commercial resid fcc operation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44:2069–2077. Citado na pág. 16
- CERQUEIRA et al.(2008)** H. S. CERQUEIRA, G. CAEIRO, L. COSTA, e F. R. RIBEIRO. Deactivation of fcc catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 292:1–13. Citado na pág. 8, 15, 22
- CFX(2006)** ANSYS CFX. *ANSYS CFX-Solver, Release 10.0: Multiphase and Particle Transport Modeling*. 1 edição. Citado na pág. 25, 27, 35, 36
- CHORIN(1968)** A. J. CHORIN. Numerical solution of the navier-stokes equation. *Mathematics of Computation*, 22:745–762. Citado na pág. 28
- DIMITRIADIS et al.(1998)** V. D. DIMITRIADIS, A. A. LAPPAS, e I. A. VASALOS. Kinetics of combustion of carbon in carbonaceous deposits on zeolite catalysts for fluid catalytic cracking units (fccu). comparison between pt and non pt-containing catalysts. *Fuel*, 77:1377–1383. Citado na pág. 18, 19
- DISHMAN et al.(1998)** K. L. DISHMAN, P. K. DOOLING, e L. D. TULLOCK. Nox emissions in fluid catalytic cracking catalyst regeneration. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37:191–197. Citado na pág. 21
- ERRAZU et al.(1979)** A. F. ERRAZU, H. I. LASA, e F. A. SARTI. A fluidized bed catalytic cracking regenerator model–grid effects. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 57:191–197. Citado na pág. 12
- FALCONE et al.(2009)** G. FALCONE, G. F. HEWITT, e C. ALIMONTI. *Multiphase Flow Metering. Developments in Petroleum Science*. Elsevier Press, 1 edição. Citado na pág. 31

- FALTZI et al.(2007)** O. FALTZI, G. SKEVIS, e K. SARDE. Numerical simulation of a fluid catalytic cracking (fcc) regenerator. Em *Third European Combustion Meeting*. Citado na pág. 13, 23, 26
- FLETCHER(2008)** R. P. FLETCHER. *The History of Fluidized Catalytic Cracking: A History of Innovation: 1942-2008*. American Chemical Society. Citado na pág. 1
- FLUENT(2009)** ANSYS FLUENT. *ANSYS FLUENT-12.0. Theory Guide. Chap 26: Solver Theory*. 1 edição. Citado na pág. xxiv, 29, 38, 40, 61
- FORZATTI e LIETTI(1999)** P. FORZATTI e L. LIETTI. Catalyst deactivation. *Catalysis Today*, 52:165–181. Citado na pág. 15
- GIDASPOW(1994)** G. GIDASPOW. *Multiphase Flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Description*. Academic Press, 1 edição. Citado na pág. 33, 34, 59
- GU(2003)** P. GU. *Selective Removal of NOx from Catalytic Cracking Regenerator Effluent Using Wet Scrubbing with Aqueous Sodium Chlorite Solutions*. Tese de Doutorado, University of New Jersey. Citado na pág. xxvii, 20, 21
- HAN e CHUNG(2001)** I. HAN e C. CHUNG. Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process part i: Process modeling. part ii: Property estimation and simulation. *Chemical Engineering Science*, 56:1973–1990. Citado na pág. 9
- HAN et al.(2000)** I. HAN, C. CHUNG, e J. RIGGS. Modeling of a fluidized catalytic cracking process. *Computers and Chemical Engineering*, 24:1681–1687. Citado na pág. 9
- HAN et al.(2004)** I. HAN, J. RIGGS, e C. CHUNG. Modeling and optimization of a fluidized catalytic cracking process under full and partial combustion modes. *Chemical Engineering and Processing*, 43:1063–1084. Citado na pág. 10
- HARDING et al.(2001)** R. H. HARDING, A. W. PETERS, e J. R. D. NEE. New developments in fcc catalyst technology. *Applied Catalysis A: General*, 221:389–396. Citado na pág. xxiii, 23
- HOWARD et al.(1973)** J. B. HOWARD, G. C. WILLIAMS, e D. H. FINE. Kinetics of carbon monoxide oxidation in postflame gases. Em *14th Symposium international on Combustion*. The Combustion Institute. Citado na pág. 62
- ICEM(2009)** ANSYS ICEM. *ANSYS ICEM-12.1. User manual. Chap 5: Hexa*. 1 edição. Citado na pág. 27
- KASAT e GUPTA(2003)** R. KASAT e S. GUPTA. Multi-objective optimization of a industrial fluidized-bed catalytic cracking unit (fccu) using genetic algorithm (ga) with the jumping genes operator. *Computers and Chemical Engineering*, 27:1785–1800. Citado na pág. 10
- LASA et al.(1981)** H. I. LASA, A. F. ERRAZU, E. BARREIRO, e S. SOLIOZ. Analysis of fluidized bed catalytic cracking regenerator models in an industrial scale unit. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 59:549–553. Citado na pág. 12

- LAUNDER e SPALDING(1972)** B. E. LAUNDER e D. B. SPALDING. *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*. Academic Press, 1 edição. Citado na pág. xxvii, 36, 37
- LEE et al.(1989)** L. S. LEE, S. W. YU, e C. T. CHENG. Fluidized-bed catalytic cracking regenerator modeling and analysis. *The Chemical Engineering Journal*, 40:71–82. Citado na pág. 12
- MAGNUSSEN e HJERTAGER(1976)** B. F. MAGNUSSEN e B. H. HJERTAGER. On mathematical models of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. Em *16th Symp. (int'l) on Combustion*. The Combustion Institute. Citado na pág. 41
- MALISKA(2004)** C. R. MALISKA. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. 2 edição. Citado na pág. 24, 26, 43
- MASSOTH(1967)** F. E. MASSOTH. Oxidation of coked silica-alumina catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 6:200–207. Citado na pág. 62
- MAYA-YESCAS e LÓPEZ-ISUNZA(1997)** R. MAYA-YESCAS e F. LÓPEZ-ISUNZA. Comparison of two dynamic models for fcc units. *Catalysis Today*, 38:137–147. Citado na pág. 8
- MOREIRA(2002)** D. S. MOREIRA. Simulação não isotérmica de um regenerador fcc usando a fluido dinâmica computacional. Dissertação de Mestrado, UNICAMP Brasil. Citado na pág. 13, 26
- MORLEY e LASA(1987)** K. MORLEY e H. I. LASA. On the determination of kinetic parameters for the regeneration of cracking catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 65:773–777. Citado na pág. 62
- OCAMPO et al.(2003)** A. OCAMPO, E. ARENAS, F. CHEJNE, J. ESPINEL, C. LONDOÑO, J. AGUIRRE, e D. PEREZ. An experimental study on gasification of colombian coal in fluidized bed. *Fuel*, 82:161–164. Citado na pág. 22
- OSHA(1992)** OSHA. Osha technical manual: Occupational safety and health administration staff. Citado na pág. xxiii, xxvii, 8, 9
- PATANKAR(1980)** S. V. PATANKAR. *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*. Hemisphere, Taylor and Francis Group. New York, 1 edição. Citado na pág. 46
- PENTEADO(2003)** J. C. PENTEADO. Metodologias de solução numérica para modelos de regeneradores de unidades de craqueamento catalítico. Dissertação de Mestrado, CEFET-PR Brasil. Citado na pág. 13
- PROSPERETTI e TRYGGVASON(2008)** A. PROSPERETTI e G. TRYGGVASON. *Computational Methods for Multiphase Flow. Chapt 1*. Cambridge University Press, 1 edição. Citado na pág. 31
- RANADE(2002)** V. RANADE. *Computational Flow Modeling for Chemical Reactor Engineering*. Academic Press, 5 edição. Citado na pág. xxiii, xxiv, 10, 11, 26, 36, 38, 43, 51

- RANZ e MARSHAL(1952)** W. E. RANZ e W. R. Jr. MARSHAL. Evaporation for drops, part i and ii. *Chemical Engineering Progress*, 48:173–180. Citado na pág. 35, 59
- REN et al.(2007)** Y. REN, N. MAHINPEY, e N. FREITAG. Kinetic model for the combustion of coke derived at different coking temperatures. *Energy and Fuels*, 21:82–87. Citado na pág. 18
- RONCOLATTO(2007)** R. E. RONCOLATTO. *Redução de Emissões Gasosas Usando Aditivos ao Catalisador*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Brasil. Citado na pág. 18
- SAMUELSBERG e HJERTAGER(1996)** A. SAMUELSBERG e B. H. HJERTAGER. Computational modeling of gas/particle flow in a riser. *AIChE Journal*, 42:1536–1546. Citado na pág. 61
- SANTOS et al.(2008)** L. T. SANTOS, F. M. SANTOS, R. S. SILVA, T. S. GOMES, P. M. ESTEVES, R. D. M. PIMENTA, S. M. C. MENEZES, O. R. CHAMBERLAIN, Y. L. LAM, e M. M. PEREIRA. Mechanistic insights of co₂ - coque reaction during the regeneration step of the fluid cracking catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 336:40–47. Citado na pág. 19
- SAPRE et al.(1990)** A. V. SAPRE, T. M. LEIB, e D. H. ANDERSON. Fcc regenerator flow model. *Chemical Engineering Science*, 45:2203–2209. Citado na pág. 13, 20, 26
- SCHWARZ e LEE(2007)** M. P. SCHWARZ e J. LEE. Reactive cfd simulation of an fcc regenerator. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2:347–354. Citado na pág. 13, 26
- SPALDING(1970)** D. B. SPALDING. Mixing and chemical reaction in steady confined turbulent flames. Em *13th Symposium international on Combustion. The Combustion Institute*. Citado na pág. 41
- SPRETZ e SEDRAN(2001)** R. SPRETZ e U. SEDRAN. Operation of fcc with mixtures of regenerated and deactivated catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 215:199–209. Citado na pág. 16
- STEVENSON et al.(2005)** S. A. STEVENSON, R. F. SOCHA, e M. F. MATHIAS. Modeling of nox emissions from the laboratory regeneration of spent fluid catalytic cracking catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44:2966–2974. Citado na pág. 23
- WANG et al.(1986)** G. WANG, S. LIN, W. MO, C. PENG, e G. YANG. Kinetics of combustion of carbon and hydrogen in carbonaceous deposits on zeolite-type cracking catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25: 626–630. Citado na pág. 18, 19, 62
- WANG et al.(2009)** X. WANG, B. JIN, e W. ZHONG. Three-dimensional simulation of fluidized bed coal gasification. *Chemical Engineering and Processing*, 48:695–705. Citado na pág. 14, 21

WILLIAMS(1998) L. R. WILLIAMS. *Modeling and Optimization of a Two-Stage Regenerator Fluid Catalytic Cracking Unit*. Tese de Doutorado, UMI, Houston. Citado na pág. 9

ZHAO et al.(1997) X. ZHAO, A. W. PETERS, e G. W. WEATHERBEE. Nitrogen chemistry and nox control in a fluid catalytic cracking regenerator. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36:4535–4542. Citado na pág. xxiii, 21