UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Estudo computacional da dinâmica do escoamento reativo em risers industriais de FCC

Autor: Gabriela Cantarelli Lopes Orientador: Prof. Dr. José Roberto Nunhez Co-Orientador: Prof. Dr. Milton Mori

Tese de Doutorado apresentada à Banca Examinadora como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo Janeiro de 2012

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

L881e	Lopes, Gabriela Cantarelli Estudo computacional da dinâmica do escoamento reativo em risers industriais de FCC / Gabriela Cantarelli LopesCampinas, SP: [s.n.], 2012.
	Orientadores: José Roberto Nunhez, Milton Mori. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Craqueamento catalítico. 2. Fluidodinâmica computacional (CFD). 3. Reações químicas. 4. Escoamento multifasico. I. Nunhez, José Roberto. II. Mori, Milton. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Computational study of the dynamics of the reactive flow in FCC industrial risers Palavras-chave em Inglês: Catalytic cracking, Computational fluid dynamics (CFD), Chemical reactions, Multiphase flow Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Titulação: Doutor em Engenharia Química Banca examinadora: Henry França Meier, José Jaílson Nicácio Alves, Osvaldir Pereira Taranto, Waldir Pedro Martignoni Data da defesa: 27-01-2012 Programa de Pós Graduação: Engenharia Química Tese de Doutorado defendida por Gabriela Cantarelli Lopes e aprovada em 27 de Janeiro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. José Roberto Nunhez

Prof. Dr. Henry França Meier

Prof. Dr. José Jaílson Nicácio Alves

Prof. Dr. Øsvaldir Pereira Taranto Dr. Waldir Pedro Martignoni

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Gabriela Cantarelli Lopes e orientada pelo Prof. Dr. José Roberto Nunhez.

Prof. Dr. José Roberto Nunhez - Orientador

Agradecimentos

Agradeço ao Professor Milton Mori pela orientação deste trabalho e pelas cobranças e incentivos que resultaram em grandes conquistas. Também sou grata a ele por ter me recebido em seu laboratório (PQGe¹), permitindo que eu fizesse parte de uma equipe de trabalho extremamente qualificada e profissional. Agradeço também ao Professor José R. Nunhez pela orientação desde o Mestrado, o que me ajudou a garantir a base necessária para o desenvolvimento desta tese. Agradeço ao Dr. Leonardo M. da Rosa, pela amizade, pela paciência e por toda a colaboração neste trabalho, já que sem ela, nós não teríamos alcançado resultados tão bons. Agradeço ao Dr. Waldir P. Martignoni pelas valiosas dicas sobre o processo industrial e também pelas dicas de simulação; aos Professores Henry F. Meier, José Jaílson N. Alves e Osvaldir P. Taranto por terem aceitado o convite para fazerem parte da banca examinadora, contribuindo significativamente para o aperfeiçoamento desta tese; e à Petrobras pelo apoio financeiro à essa pesquisa. Também agradeço aos amigos do laboratório pelo prazer em trabalhar com mentes tão criativas e geniais, e à toda a minha família por sempre apoiarem minhas escolhas e torcerem por mim.

¹Laboratório de Pesquisa em Processos Químicos e Gestão Empresarial

Equations do not explode. Bertrand Russell (1872-1970)

Resumo

O craqueamento catalítico fluido (FCC) é um dos processos de maior importância da indústria do refino de petróleo, já que converte as frações pesadas de baixo valor comercial provenientes de outros processos de refino, em produtos comercialmente mais importantes, como gasolina, GLP e diesel. Atualmente, com o aumento da demanda por combustíveis fósseis e a redução na extração de óleos convencionais, o aperfeiçoamento do processo de FCC tem se tornado essencial para as refinarias. Estudos empíricos sobre a dinâmica do escoamento em reatores industriais de FCC são raros, em parte devido às altas temperaturas e pressões presentes no interior desses reatores, o que dificulta a obtenção de dados, e em parte por causa da complexidade da operação, que envolve uma série de fenômenos simultâneos, como a vaporização da carga, reações heterogêneas, a expansão do leito devido ao craqueamento e a desativação das partículas de catalisador, por exemplo. Contudo, para que se possa melhorar a performance do processo, é necessário conhecer a dinâmica desse escoamento. Foi proposto então, neste estudo a simulação computacional de risers industriais de FCC, usando ferramentas de CFD. O nível de complexidade das simulações realizadas foi aumentado gradativamente e fenômenos como a adsorção das moléculas reagentes nos sítios ativos do catalisador e a vaporização da carga líquida, foram estudados separadamente, possibilitando a avaliação individual de sua influência sobre o processo em termos de variáveis globais. Para uma análise detalhada do escoamento, foram usados modelos tridimensionais e foram propostas configurações geométricas similares às encontradas em unidades típicas de FCC. Além disso, um estudo da sensibilidade das variáveis do escoamento ao uso de diferentes geometrias de saída para o reator foi realizado, tornando possível determinar as configurações que propiciam melhor rendimento para o processo. Em geral, os resultados fluidodinâmicos obtidos neste estudo ressaltam a importância da aplicação de modelos que representem os complexos fenômenos presentes no riser de FCC, já que estes influenciam consideravelmente as reações.

Palavras-Chave: Craqueamento catalítico fluido (FCC); Risers industriais; Fluidodinâmica computacional (CFD); Escoamento trifásico; Padrões de escoamento; Reações heterogêneas; Vaporização.

Abstract

The fluid catalytic cracking (FCC) is one of the most important process in the oil refining industry. It converts heavy distillation fractions with low commercial value into lighter and valuable hydrocarbon products such as gasoline, diesel and LPG. With the increase in the fossil fuels demand and the reduction in the conventional oil extraction, the improvement of the FCC process has become essential for the refineries. Empirical studies on the dynamics of the flow in industrial FCC reactors are rarely found, partly due to high temperatures and pressures present in these reactors, which difficult the data obtaining, and in part because of the complexity of the operation, which involves several simultaneous phenomena, such as the feedstock vaporization, heterogeneous reactions, the bed expansion due to cracking and deactivation of the catalyst particles, for example. However, it is necessary to understand the flow in order to improve the performance of the process. Then, a numerical study of industrial FCC riser reactors using CFD tools was proposed in this work. The level of complexity of the simulations was increased gradually and phenomena such as the adsorption of reactant molecules in catalyst active sites and the vaporization of liquid feedstock, were studied individually, allowing the evaluation of each phenomena on the process. For a detailed analysis of the flow, three-dimensional models were used in these simulations and geometric configurations similar to those found in typical FCC units have been applied. Furthermore, a study of the sensitivity of the variables of the flow to the use of different geometries for the reactor outlet was developed, enabling the determination of the output configuration that provides a better yield for the process. Overall, the fluid dynamic results obtained in this study emphasize the importance of application of models that represent the complex phenomena present in the FCC riser, since they substantially influence the reactions.

Keywords: Fluid catalytic cracking (FCC); Industrial Risers; Computational Fluid Dynamics (CFD); Three-phase flow; Flow patterns; Heterogeneous reactions; Vaporization.

Sumário

R	esum	no	v
A	bstra	act	vi
Li	sta d	de Figuras	x
Li	sta d	de Tabelas	xiv
N	omer	nclatura	xv
1	Intr	rodução	1
2	Rev	visão Bibliográfica	5
3	Obj	jetivos do Estudo	15
4	Mo	odelagem Matemática	17
	4.1	Modelo Euleriano Gás-Sólido	17
		4.1.1 Equações de transporte	18
		4.1.2 Equações de fechamento	20

		4.1.3	Modelos de turbulência	 23
		4.1.4	Reações de craqueamento	 26
	4.2	Model	o Lagrangeano de fase discreta	 30
5	Pro	cedime	ento Numérico	33
6	Sim	ulaçõe	S	37
	6.1	Anális	e do modelo cinético	 37
	6.2	Simula	ações de um riser industrial de FCC	 46
		6.2.1	Configuração geométrica	 47
		6.2.2	Modelagem da turbulência	 48
		6.2.3	Condições de contorno	 51
		6.2.4	Hipóteses assumidas	 57
		6.2.5	Teste de independência de malha	 58
		6.2.6	Resultados	 59
	6.3	Impler	mentação de modelo trifásico com vaporização da carga	 71
		6.3.1	Configuração geométrica	 72
		6.3.2	Definição do caso	 73
		6.3.3	Resultados	 76
	6.4	Config	gurações de saída do riser	 81
7	Con	clusõe	S	97
Re	eferê	ncias E	Bibliográficas	101

Divulgação de estudos associados à Tese

107

Lista de Figuras

2.1	Ilustração de configurações de saída "suaves" e "abruptas" usadas em risers (Gupta e Berruti, 2000)	7
4.1	Esquema cinético para o modelo reacional de 4-lumps	26
6.1	Perfis de pressão obtidos por Atias e de Lasa (2004) em experimentos (a) com catalisador e (b) sem catalisador.	39
6.2	Concentração adsorvida por concentração total em função da fração volumé- trica de sólidos	41
6.3	Características fluidodinâmicas: velocidade da fase gasosa e fração volumétrica de catalisador	44
6.4	Rendimento de gasolina e temperatura da fase gasosa	46
6.5	Configuração geométrica do riser industrial simulado.	47
6.6	Perfis de velocidade da fase gasosa obtidos com o uso dos modelos de turbu- lência (A) k - ϵ e (B) RSM	49
6.7	Perfis de velocidade da fase gasosa na saída obtidos com o uso dos modelos de turbulência (A) k - ϵ e (B) RSM	49
6.8	Perfis de fração volumétrica de sólidos obtidos com o uso dos modelos de turbulência (A) k - ϵ e (B) RSM	50

6.9	Velocidade da fase gasosa obtida em diferentes alturas usando os modelos k - ϵ e RSM	51
6.10	Fração volumétrica de sólidos obtida em diferentes alturas usando os modelos k - ϵ e RSM	52
6.11	Perfis de velocidade instantânea da fase gasosa obtidos com o uso dos modelos de turbulência (A) k - ϵ e (B) RSM	53
6.12	Perfis de velocidade da fase particulada obtidos usando condição de não- deslizamento (A) e condição de livre-deslizamento (B)	54
6.13	Perfis de fração volumétrica de sólidos obtidos usando condição de não-deslizamento (A) e condição de livre-deslizamento (B)	o 54
6.14	Velocidade da fase particulada obtida em diferentes alturas com o uso de di- ferentes condições de parede	55
6.15	Fração volumétrica de sólidos obtida em diferentes alturas com o uso de diferentes condições de parede	56
6.16	Monitoramento das variáveis para diferentes densidades de malha	59
6.17	Detalhes da malha usada.	59
6.18	Velocidade da fase gasosa ao longo da altura do riser	60
6.19	Fração da concentração molar de reagente adsorvida ao longo da altura do riser.	61
6.20	Perfis de velocidade da fase gasosa e fração volumétrica da fase particulada, obtidos nos casos (A) homogêneo e (B) heterogêneo	62
6.21	Perfis de fração volumétrica de catalisador em diferentes alturas para os casos homogêneo e heterogêneo.	63
6.22	Rendimento de gasolina ao longo da altura do riser	64
6.23	Resultados da simulação comparados à dados de planta industrial ao longo da altura, no centro do reator	66

6.24	Atividade do catalisador ao longo da altura do riser	67
6.25	Valores médios em planos radiais ao longo da altura do riser	68
6.26	Fração volumétrica de catalisador para o Caso 1 (A) e o Caso 2 (B)	69
6.27	Perfis de fração volumétrica de catalisador em diferentes alturas	70
6.28	Perfis de velocidade da fase gasosa e fração volumétrica de sólidos (Caso 2)	70
6.29	Perfis de temperatura da fase gasosa e de fração mássica de gasolina em um plano a $7m$ de altura	71
6.30	Geometria do riser industrial simulado	72
6.31	Detalhes da malha numérica	73
6.32	UDF usada na determinação das taxas de reação	75
6.33	Movimento das gotículas de gasóleo - Caso 1	77
6.34	Variação do diâmetro e do tempo de residência das gotículas	78
6.35	Tempo máximo de residência das gotículas ao longo do tempo	78
6.36	Número de gotículas ao longo do tempo	79
6.37	Frações mássicas de gasóleo e gasolina	79
6.38	Frações mássicas de gasóleo e gasolina na região de injeção de carga	80
6.39	Temperatura da fase gasosa na região de injeção de carga	80
6.40	Configurações de saída usadas na simulação do riser.	82
6.41	Velocidade da fase sólida.	84
6.42	Acúmulo de partículas nas saídas	85
6.43	Padrão core-anulus em planos transversais	86

6.44	Média da fração volumétrica de sólidos em planos transversais ao longo da altura.	87
6.45	UDF usada na estimativa do tempo de residência das partículas	88
6.46	Tempo de residência dos sólidos na saídas (Casos 1 e 5)	89
6.47	Rendimentos de gasolina obtidos na saída do riser	89
6.48	Parâmetro H_{bf} obtido para configurações com diferentes alturas projetadas	90
6.49	Parâmetros $k_a \in k_a^*$ estimados para os risers com diferentes alturas projetadas.	91
6.50	Espessura do filme descendente de sólidos	92
6.51	Rendimento de gasolina na saída do riser.	93

Lista de Tabelas

4.1	Definição dos lumps (Farag et al., 1994).	27
6.1	Constantes de adsorção K_{ads} (cm^3g^{-1})	40
6.2	Parâmetros cinéticos do modelo de 4-lumps	40
6.3	Propriedades físicas das espécies reativas e do catalisador	42
6.4	Condições operacionais usadas nas simulações	57
6.5	Rendimento de gasolina na saída do riser (% $em massa$)	62
6.6	Comparação entre os resultados simulados e dados experimentais. \ldots \ldots \ldots	65
6.7	Características e condições de operação do riser comercial (Derouin et al., 1997).	65
6.8	Comparação entre os resultados da simulação e dados de um planta industrial.	66
6.9	Condições de operação usadas nas simulações	74
6.10	Resultados simulados e dados de uma planta industrial (Ali et al., 1997). $\ .\ .$	81
6.11	Definição dos casos simulados	82
6.12	Parâmetros usados para analisar a influência das saídas no escoamento	83
6.13	Valores de H_{bf} obtidos para cada caso	83
6.14	Resumo das simulações realizadas neste estudo usando modelo cinético homo- gêneo.	94

Nomenclatura

Letras Latinas

$a_{i=1,2,3}$	constantes empíricas do modelo de arraste entre as gotículas e a fase gasosa
C	concentração molar $[kmol m^{-3}]$
C_D	coeficiente de arraste entre as fases
$C_{i,g}$	concentração molar da espécie i na fase gás $[kmolm^{-3}]$
$C_i *$	concentração molar da espécie i ad sorvida no catalisador $[kmolm^{-3}]$
C_G	módulo de compactação
C_p	calor específico $[J kg^{-1} K^{-1}]$
$C_{\epsilon,1}$	constante do modelo $k\text{-}\epsilon$
$C_{\epsilon,2}$	constante do modelo $k\text{-}\epsilon$
C_{μ}	constante do modelo $k\text{-}\epsilon$
d	diâmetro $[m]$
e_{ss}	coeficiente de restituição
E_r	energia de ativação $[J mol^{-1}]$
g	aceleração da gravidade $[ms^{-2}]$
$g_{0,ss}$	função de distribuição radial

G_0	módulo de elasticidade de referência $[Pa]$
F_D	força de arraste entre as gotículas líquidas e a fase gasos a $\left[s^{-1}\right]$
h	coeficiente de transferência de calor $[W m^{-2} K^{-1}]$
Н	entalpia específica $[kJ kg^{-1}]$
H_{bf}	distância relativa percorrida pelos sólidos em contracorrente
He	altura projetada $[m]$
H_r	entalpia de reação $[kJ kg^{-1}]$
k	energia cinética turbulenta $[m^2s^{-2}]$ ou condutividade térmica $[Wm^{-1}K^{-1}]$
k_a	fração da área da seção transversal em que há fluxo descendente de sólidos
k_a^*	parâmetro que mede a assimetria de ka
k_c	coeficiente de transferência de massa $[m s^{-1}]$
k_r	constantes cinéticas $[m^{3(n-1)} kmol^{(n-1)} s^{-1}]$
k_r^0	fator pré-exponencial $[m^{3(n-1)} kmol^{(n-1)} s^{-1}]$
\tilde{k}_{dc}	covariância entre as velocidades das fases contínua e dispersa $[m^2s^{-2}]$
$K_{i=1,2,3,4}$	funções do modelo algébrico para a temperatura granular
K_{ads}	constante de adsorção $[cm^3 g^{-1}]$
K_c	constante da função de desativação do catalisador $[kg_{cat}kmol_{coque}^{-1}]$
L	calor latente de vaporização $[kJ kg^{-1}]$
m	massa $[kg]$
\dot{m}_d	variação de massa de cada gotícula $[kgs^{-1}]$
\dot{m}_{gs}	termo de transferência de massa devido à adsorção $[kgm^{-3}s^{-1}]$
M_w	massa molecular $[kg kmol^{-1}]$
n	ordem da reação

n_d	número de densidade de gotículas $[m^{-3}]$
Ν	fluxo molar $[kmol m^{-2} s^{-1}]$
Nu	número de Nusselt
p	pressão $[Pa]$
p_s	pressão de sólidos $[Pa]$
P^k	produção de energia cinética turbulenta $[kgm^{-1}s^{-3}]$
Pr	número de Prandtl
q_i	mols de i ad sorvido por unidade de massa de catalisador $[mol kg_{cat}^{-1}]$
q_1	concentração específica de coque $[kmol_{coque} kg_{cat}^{-1}]$
Q	vazão volumétrica $[m^3 s^{-1}]$
r	raio $[m]$
R	constante dos gases ideais $[J K^{-1} mol^{-1}]$
\hat{R}	taxa líquida de formação ou consumo das espécies reativas $[kgm^{-3}s^{-1}]$
Re	número de Reynolds
t	tempo $[s]$
Т	temperatura $[K]$
u	vetor velocidade $[m s^{-1}]$
\bar{u}	velocidade média $[m s^{-1}]$
u^{\prime}	flutuação da velocidade $[ms^{-1}]$
\tilde{V}_{drift}	velocidade de deslizamento $[m s^{-1}]$
\tilde{V}_{rel}	velocidade relativa $[m s^{-1}]$
Y	fração mássica

Letras Gregas

β	coeficiente de transferência de quantidade de movimento entre as fases $[kg m^{-3} s^{-1}]$
δ	espessura do filme de fluxo descendente de sólidos $[m]$
ϵ	taxa de dissipação turbulenta $[m^2 s^{-3}]$
ε	fração volumétrica
$\varepsilon_{s,max}$	parâmetro de máximo empacotamento
γ	coeficiente de transferência de calor entre as fases $[Wm^{-2}K^{-1}]$
Γ	coeficiente de difusão mássica $[m^2 s^{-1}]$
λ	condutividade térmica $[W m^{-1} K^{-1}]$
μ	viscosidade $[kg m^{-1} s^{-1}]$
μ_t	viscosidade turbulenta $[kg m^{-1} s^{-1}]$
ϕ	função de desativação do catalisador
Φ	deformação devido à pressão $[kgm^{-1}s^{-3}]$
$\Pi_{R,ij}$	influência da fase dispersa sobre a turbulência da fase contínua $[kgm^{-1}s^{-3}]$
ρ	massa específica $[kg m^{-3}]$
σ_k	constante do modelo $k\text{-}\epsilon$
σ_ϵ	constante do modelo $k\text{-}\epsilon$
au	tensor tensão $[Pa]$
$oldsymbol{ au}_t$	tensão de Reynolds ou tensão de cisalhamento turbulenta $\left[Pa\right]$
ω	vorticidade $[s^{-1}]$
Ψ	propriedade genérica do escoamento
$ au_{turb}$	tensão turbulenta $[Pa]$
Θ_s	temperatura granular $[m^2 s^{-2}]$

Subscritos

ads	adsorção
d	gotícula líquida
g	fase gasosa
go	gasóleo
i	reagente
r	reação
s	fase sólida
sup	superfície
∞	seio da fase

Superescritos

Т	transposto
1	uansposio

Siglas

- CFD computational fluid dynamic
- DNS direct numerical simulation
- FCC fluid catalytic craking
- GLP gás liquefeito do petróleo
- KTGF Kinetic Theory of Granular Flow
- LES large eddy simulation
- RANS Reynolds averaged Navier-Stokes

Capítulo 1

Introdução

Criado há mais de meio século, o processo de Craqueamento Catalítico Fluido, também conhecido como FCC (sigla em inglês para *Fluid Catalytic Cracking*), continua a desempenhar um papel fundamental nas refinarias de petróleo, sendo responsável por cerca de 45% de toda produção mundial de gasolina (Sadeghbeigi, 2000). Economicamente, é um processo de conversão muito rentável para as refinarias, já que faz uso de produtos de baixo valor comercial, resultantes de outros processos (como a destilação, por exemplo) e que seriam simplesmente adicionados ao óleo combustível ou usados na composição do asfalto, caso não fossem utilizados como matéria prima na unidade de FCC.

Uma unidade típica de FCC é composta de uma combinação de um reator e um regenerador operando continuamente, com paradas para manutenção de rotina a cada 2 ou 3 anos. No processo de FCC, o óleo residual, composto de frações pesadas de alto ponto de ebulição, conhecido como gasóleo, é pré-aquecido a cerca de 300°C e injetado em um reator do tipo riser. Lá, o gasóleo é vaporizado e quebrado em moléculas menores, ao entrar em contato e se misturar com as partículas aquecidas de catalisador provenientes do regenerador. Com as reações de craqueamento, ocorre a deposição de coque na superfície do catalisador, o que reduz sua atividade e seletividade. O processo de regeneração, além de reativar o catalisador, fornece o calor necessário ao sistema para a vaporização da carga e para as reações endotérmicas de craqueamento. Em unidades modernas de FCC, as reações de craqueamento ocorrem em 1,5 a 3,0 segundos antes de deixar o reator.

O riser industrial de FCC consiste de um tubo vertical que costuma ter aproximada-

mente 60 a $180 \, cm$ de diâmetro e 25 a $40 \, m$ de altura. O escoamento nesses reatores ocorre em regime de fluidização rápida, ou seja, as partículas de catalisador são fluidizadas pelos gases a altas velocidades resultantes da vaporização e do craqueamento do gasóleo. Como as reações catalíticas só ocorrem após a vaporização do gasóleo líquido, a mistura das gotículas de óleo com o catalisador quente deve ocorrer da maneira mais eficiente possível. Além disso, o contato efetivo entre as fases sólida e gasosa é crucial para alcançar o grau de craqueamento desejado.

Além de operarem sob condições extremas de temperatura e pressão, uma série de fenômenos complexos, tais como a transferência de calor e momento entre as fases sólida, líquida e gasosa, vaporização da carga, reações heterogêneas de craqueamento, perda da atividade do catalisador, e expansão dos gases, estão presentes e ocorrem simultaneamente, no interior dos reatores de FCC. Por causa disso, estudos experimentais sobre a fluidodinâmica nesses reatores não são comuns, o que faz com que a publicação desses dados seja escassa.

A fluidodinâmica computacional (CFD, do inglês *Computational Fluid Dynamics*) vem sendo então amplamente usada na análise e previsão do comportamento dinâmico desse tipo de escoamento. Com o uso de técnicas de CFD, parâmetros relevantes do problema podem ser avaliados numericamente e alterados até que o resultado da simulação atenda as exigências do projeto. Como uma unidade típica de FCC converte uma grande quantidade de óleo pesado em produtos de maior valor, tais estudos ajudam a melhorar a performance desses equipamentos gerando benefícios consideráveis para a refinaria.

Neste contexto, foi proposta neste estudo a simulação de risers industriais de FCC, usando ferramentas de CFD. Alguns dos fenômenos presentes nesses reatores foram estudados separadamente, de forma a avaliar sua influência sobre o escoamento e sua importância na simulação do processo de craqueamento catalítico. Assim, o nível de complexidade das simulações foi aumentado gradativamente, até que fosse determinado um conjunto de modelos capaz de prever esses fenômenos e que pudesse ser usado em estudos de aperfeiçoamento e otimização de reatores de FCC.

A fim de situar este estudo em relação aos demais desenvolvidos nesta área, uma revisão de trabalhos relevantes sobre risers de FCC é feita no Capítulo 2. Os objetivos específicos do estudo são apresentados no Capítulo 3, e os modelos usados nas simulações, no Capítulos 4. A metodologia numérica aplicada é descrita no Capítulo 5. Já o Capítulo 6 é dedicado ao detalhamento das simulações realizadas e aos resultados obtidos nas diferentes etapas deste estudo. Além disso, uma discussão individual desses resultados é encontrada neste capítulo. Finalmente, no Capítulo 7, são traçadas as principais conclusões encontradas nesta pesquisa e são propostas sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Dada a importância de uma unidade de FCC para as refinarias de petróleo, o aprimoramento dessas plantas é constante. Desde quando a primeira unidade industrial foi construída, em 1942 no estado da Louisiana (EUA), muitas melhorias foram feitas no processo. Mudanças nos tipos de óleos extraídos e a necessidade de melhora no rendimento das reações levaram, por exemplo, a avanços na tecnologia de injeção e ao desenvolvimento de catalisadores mais eficientes. Devido a estes últimos, os risers podem ser hoje caracterizados como reatores de curto tempo de reação, onde as reações de craqueamento ocorrem em poucos segundos. Mesmo sendo equipamentos amplamente utilizados, os risers industriais de FCC possuem aspectos ainda pouco conhecidos. Além de operarem sob condições extremas, esses equipamentos apresentam uma série de fenômenos complexos que dificultam seu estudo. A aplicação destes reatores no craqueamento de petróleo, ainda que sem o completo domínio de sua tecnologia, explica-se pela lucratividade das plantas de refino.

O escoamento no interior de risers de FCC ocorre em regime de fluidização rápida, ou seja, as partículas de catalisador são arrastadas pelos gases à alta velocidade resultante da vaporização e do craqueamento do gasóleo. Sabe-se que a estrutura do escoamento gás-sólido é extremamente complexa em leitos fluidizados densos. Diferentes configurações geométricas dos equipamentos, condições de operação e tipos de partículas usadas, conduzem às mais diversas características fluidodinâmicas. A fim de entender os mecanismos envolvidos nestes equipamentos, muitos estudos experimentais foram desenvolvidos para investigar escoamentos gás-sólido. Horio e Kuroki (1994), Landeghem et al. (1996), Mathiesen et al. (2000), Yang e Gautam (1995) e Zhang et al. (1991) mostraram que escoamentos gás-sólido em leito fluidizado possuem padrões de distribuição volumétrica das fases conhecidos como *core-anulus*, no qual a fase sólida se acumula nas paredes do reator, deixando um núcleo central para a passagem da fase gasosa. Esse padrão de escoamento foi observado para as mais diversas condições de fluxos, diâmetros de coluna e propriedades dos sólidos.

Em um estudo bastante completo sobre escoamentos gás-sólido em leito fluidizado circulante, Zhang et al. (1991) concluíram que, para um mesmo valor médio de concentração de sólidos, seu perfil radial é independente do diâmetro da coluna, da massa específica, da distribuição granulométrica e das condições operacionais (tais como velocidade do gás e fluxo de sólidos) para partículas pertencentes à classe A da escala de Geldart (Geldart, 1973). Já Landeghem et al. (1996) observaram outro importante aspecto nesse tipo de escoamento: apesar dos altos valores para o número de Reynolds, os perfis de velocidade da fase gasosa não são achatados, como seria esperado para o escoamento monofásico turbulento. Ao contrário disso, por causa do acúmulo de partículas na parede, o que restringe o fluxo de gás, os perfis encontrados são mais parabólicos, parecendo-se mais com aqueles obtidos em escoamentos laminares.

A influência da geometria do riser sobre os padrões do escoamento gás-sólido em leitos fluidizados circulantes à frio, também foi estudada por diversos grupos de pesquisa. Cheng et al. (1998), Gupta e Berruti (2000), Harris et al. (2003b), Van der Meer et al. (2000) e Wang et al. (2010) mostraram que, quando são usadas saídas consideradas abruptas, com forte restrição ao escoamento gás-sólido, há a formação de uma zona densa no topo do riser. Eles também observaram o aumento do fluxo reverso de partículas quando configurações desse tipo são usadas, gerando um maior acúmulo nas paredes e produzindo aglomerados de partículas maiores e mais densos, como observado por Wang et al. (2010). Na Figura 2.1 estão ilustradas algumas configurações de saídas comumente empregadas em leitos fluidizados circulantes e sua classificação ("suave" ou "abrupta") de acordo com o seu efeito sobre o fluxo de partículas (Gupta e Berruti, 2000).

O aumento do tempo de residência médio das partículas em risers com saídas abruptas foi detectado em um estudo conduzido por Harris et al. (2003a). Esta é uma característica indesejável para reações rápidas como as que ocorrem no interior de risers de FCC, já que o aumento do tempo de residência da mistura reacional nesses reatores pode resultar na quebra dos hidrocarbonetos de interesse já formados. Sendo assim as saídas suaves deveriam



Figura 2.1: Ilustração de configurações de saída "suaves" e "abruptas" usadas em risers (Gupta e Berruti, 2000).

ser preferidas nesses casos. No entanto, a maioria das unidades industriais de FCC empregam em seus reatores saídas abruptas, já que estas diminuem o desgaste na curvatura de saída do riser devido ao maior acúmulo de partículas que formam uma espécie de camada de proteção na região de impacto no topo do reator (Grace et al., 1997; Martin et al., 1992).

Van der Meer et al. (2000) definiram um parâmetro para quantificar o refluxo de partículas em leitos fluidizados circulantes para diferentes configurações de saída do riser. Os valores dessa taxa de refluxo (determinada pelo fluxo descendente de partículas dividido pelo seu fluxo total) variaram de 0,11 a 2,72 (25 vezes), mostrando que a configuração de saída tem um forte efeito sobre o regime de fluxo do riser. Esse efeito é atenuado quando a velocidade e o fluxo são maiores, como foi verificado por Chan et al. (2010) em medições diretas da trajetória e da velocidade das partículas.

Estudos numéricos também foram realizados acerca da influência da geometria do riser sobre o escoamento. Chalermsinsuwan et al. (2009) simularam o escoamento gás-sólido no interior de colunas bidimensionais em formato cônico e discutiram quais seriam os impactos dos padrões das fases sobre o rendimento das reações de craqueamento. Eles obtiveram uma melhor mistura entre as fases na coluna onde o diâmetro diminuía em direção ao seu topo, o que favoreceria a performance do reator de FCC. Já Wilde et al. (2003) realizaram simulações tridimensionais do escoamento gás-sólido em risers, variando a área superficial da saída do equipamento, e observaram que quando essa área é menor, a recirculação de sólidos aumenta.

A quantidade de estudos relacionados a escoamentos gás-sólido em risers é extensa. Nesses estudos, muitos modelos hidrodinâmicos foram propostos para caracterizar o escoamento através de relações entre fração de sólidos, velocidade do gás, fluxo mássico, geometria do riser e características das partículas. No entanto, a aplicação desses modelos não é suficiente para descrever o processo de FCC, já que a expansão do leito devido à vaporização da carga e às reações de craqueamento não é considerada.

A publicação de dados obtidos em risers industriais de FCC não é muito comum, em parte devido ao sigilo industrial, e em parte por causa das condições extremas e complexidade dos fenômenos envolvidos nesses equipamentos, o que dificulta a obtenção desses dados. No entanto, alguns estudos sobre o escoamento em risers industriais de FCC são encontrados.

Dados de concentração de catalisador e dos hidrocarbonetos envolvidos no processo de FCC, por exemplo, foram obtidos em um riser industrial de 26 m de altura e 0.94 m de diâmetro, 4 m acima do ponto de injeção da carga, por Martin et al. (1992). As amostras foram obtidas em três pontos distribuídos uniformemente ao longo do raio. Foi mostrado que a conversão aumenta em direção à parede, o que pode ser atribuído à maior concentração de catalisador, além da menor velocidade e maior temperatura, presentes nesta região. O acúmulo de sólidos no topo também foi detectado nesse equipamento, através de medições da concentração de catalisador ao longo da altura. De acordo com Martin et al. (1992) essa característica está relacionada à configuração de saída do riser, que, nesse caso, era do tipo T cego. Já Batista et al. (2002) analisaram tanto as variações radiais e axiais de rendimento dos produtos e de conversão, como também avaliaram a fluidodinâmica de um reator industrial de FCC de 40,30 m de comprimento de uma refinaria da Petrobras. Eles também constataram que a conversão total, bem como os rendimentos de nafta e GLP, eram maiores na parede do que no centro do riser, e concluíram que isso ocorre como consequência da maior concentração de partículas de catalisador ali detectada.

Além do aspecto fluidodinâmico, a cinética de craqueamento também foi abordada em diversos estudos. Sabe-se que uma série de reações ocorrem simultaneamente durante processo de craqueamento. As cargas usuais de FCC consistem de hidrocarbonetos contendo de 20 a 50 carbonos, que durante o processo são quebrados a hidrocarbonetos de 1 a 12 carbonos. Na tentativa de representar esse mecanismo, Weekman e Nace (1970) introduziram o conceito de *lumps*, no qual as espécies são agrupadas de acordo com o número de carbonos em suas moléculas. Essa técnica gera um número reduzido de pseudo-componentes interagindo entre si. Foram reportados na literatura modelos cinéticos contendo desde três até dezenas de lumps. Dentre estes, o modelo de 4 lumps foi o mais investigado, tendo seus parâmetros determinados para diferentes tipos de catalisadores, cargas e condições de operação (Blasetti e de Lasa, 1997; Farag et al., 1994; Juárez et al., 1997; Lee et al., 1989; Pitault et al., 1995, entre outros). Uma técnica mais completa para representar a cinética de craqueamento, conhecida como método de eventos únicos ("single-events method"), foi proposta por Dewachtere et al. (1997). Ela é baseada no conhecimento detalhado dos mecanismos de várias reações envolvendo íons carbênio. Apesar de mais adequado, devido à sua complexidade analítica e extenso mecanismo de reação, é um método de difícil aplicação.

No craqueamento catalítico do gasóleo, as moléculas desse componente se difundem através da estrutura porosa do catalisador até alcançarem os sítios ativos onde são adsorvidas e a reação de quebra ocorre. Assim, além da reação, o craqueamento catalítico envolve os processos de difusão de hidrocarbonetos através da matriz e da estrutura cristalina da zeólita que compõe a partícula de catalisador, e adsorção desses hidrocarbonetos nos sítios ativos pertencentes a ela. A difusão dos reagentes no interior da partícula de catalisador é um aspecto importante e que pode influenciar muito no processo de craqueamento. Como a área externa do catalisador de FCC corresponde a apenas 5% de sua área total (Atias e de Lasa, 2004), a conversão catalítica será muito pequena caso, pela resistência à difusão, o hidrocarboneto não atinja seu interior.

Existem divergências acerca da limitação das reações de craqueamento pelos efeitos difusivos. Enquanto alguns autores acreditam que essas reações não são limitadas por efeitos de difusão, existem sugestões de que, sob certas condições de operação, esse processo influencie bastante na conversão de determinadas moléculas. De acordo com Atias e de Lasa (2004), por causa do tamanho reduzido dos poros do catalisador e grande tamanho das moléculas de hidrocarbonetos, estas sofrem severas limitações difusivas durante o craqueamento catalítico. Assim, segundo eles, a difusão interna, pode se tornar a etapa limitante em muitas reações. Todavia, quando se trata de difusão no interior de sólidos microporosos, esta é fortemente influenciada pela temperatura, normalmente variando exponencialmente com ela. Assim, à altas temperaturas a resistência à difusão passa a ser praticamente nula.

Uma vez difundidos através da estrutura porosa do catalisador, os reagentes são ad-

sorvidos em sua superfície para que a reação de craqueamento ocorra. O grau de adsorção pode ser dependente da temperatura e pressão do sistema, e da área superficial do sólido. Além de influenciar na cinética de craqueamento, o fenômeno de adsorção de hidrocarbonetos no catalisador pode ter efeitos significativos também sobre a hidrodinâmica do processo. Martignoni e de Lasa (2001) propuseram o uso de um modelo heterogêneo em que as espécies reativas eram adsorvidas na superfície porosa do catalisador. Usando parâmetros de adsorção estimados por Farag et al. (1994) em sua modelagem, eles demonstraram que cerca de 70% da massa de hidrocarbonetos se encontra adsorvida na superfície do catalisador na saída do riser.

Simulações numéricas vêm sendo cada vez mais usadas para análise e predição do comportamento dinâmico do escoamento em risers de FCC. Contudo, em alguns casos os autores desses estudos optaram pelo uso de modelos fluidodinâmicos simplificados, aplicando equações de transporte unidimensionais, o que possibilitava uma rápida predição da variação axial de parâmetros relacionados diretamente à cinética de craqueamento (Ali et al., 1997; Han e Chung, 2001b; Zhu et al., 2010, entre outros). Porém, as variações radiais não são detectadas com o uso desta abordagem.

Na tentativa de considerar a influência da não uniformidade radial do escoamento sobre o rendimento das reações, foi proposto o uso de perfis de distribuição das fases obtidos através de coeficientes de dispersão radial nas simulações do processo. Em estudos como os conduzidos por Derouin et al. (1997) e Landeghem et al. (1996), os perfis hidrodinâmicos obtidos em corridas a frio e em unidades industriais foram correlacionados e usados na simulação do processo de craqueamento. Em ambos os estudos foi concluído que o uso de modelos de dispersão radial conferem menor rendimento dos produtos de interesse, quando comparado com os resultados de simulações unidimensionais, nas quais as fases particulada e gasosa escoam juntas, com mistura perfeita entre elas. Essa característica também foi observada por Deng et al. (2002), ao simularem o processo de FCC usando três diferentes graus de simplificação para o modelo: modelo "plug flow", onde não são consideradas dispersões radiais nem axiais; modelo unidimensional, onde não são consideradas as dispersões radiais; e modelo unidimensional com dispersão radial. Eles notaram que o rendimento de gasolina obtido com o uso do modelo mais completo foi cerca de 18% menor do que com o uso do modelo mais simples. Porém, apesar de representarem o processo com maior fidelidade, esses modelos ainda apresentavam um problema: os perfis radiais de concentração e velocidade eram estagnados, não considerando a dinâmica das fases.

Um sistema de coordenadas cilíndricas axissimétricas bidimensional, onde a componente angular foi considerada nula, foi usado por Lan et al. (2009) na simulação do comportamento dinâmico de um riser de FCC de duplo estágio. Apesar do foco do estudo ter sido mostrar que risers de duplo estágio podem melhorar significativamente a distribuição de produtos, Lan et al. (2009) também observaram que a distribuição radial do rendimento de gasolina não é uniforme, sendo diretamente influenciada pelo comportamento do escoamento gás-sólido, o que só foi possível graças ao uso de modelo fluidodinâmico bidimensional. Já Gao et al. (1999) e Theologos e Markatos (1993) desenvolveram modelos matemáticos tridimensionais para simular risers de FCC. Devido à simetria da geometria dos risers simulados por eles, que continha bicos de injeção uniformemente distribuídos ao longo da circunferência, apenas fatias de 45, 90 e 180° foram usadas nos cálculos. Mesmo assim, foi possível mostrar que padrões de escoamento distintos se formaram dependendo da sua distância até os pontos de injeção da carga.

A condição de axissimetria, intrínseca às geometrias bidimensionais em coordenadas cilíndricas com componente angular nula, como a usada por Lan et al. (2009), e à fatia tridimensional restrita na direção angular, usada nos estudos de Gao et al. (1999) e Theologos e Markatos (1993), leva à imposição de uma espécie de parede artificial que impossibilita a travessia das partículas de um setor para outro do riser. Para evitar essa restrição, mantendo o uso de uma configuração simplificada para o riser, Rosa (2002) propôs a simulação do processo usando uma geometria bidimensional que consistia de duas fatias cilíndricas opostas e ligadas por uma pequena área de contato entre elas que permitisse que as partículas se deslocassem de um lado para outro do riser. Rosa (2002) mostrou que o escoamento resultante da simulação do processo usando essa geometria apresentou um comportamento assimétrico que não poderia ser previsto utilizando-se coordenadas cilíndricas com a hipótese de axissimetria.

Em um estudo posterior, Das et al. (2003) simularam um riser em escala industrial usando geometria tridimensional cilíndrica com duas saídas laterais abruptas localizadas no topo. Eles compararam os resultados dessa simulação com os obtidos em uma simulação unidimensional, e concluíram que esta última é incapaz de predizer o alto fator de deslizamento entre as fases adequadamente, a menos que o diâmetro das partículas sólidas seja drasticamente alterado. Além disso, o uso do modelo fluidodinâmico tridimensional possibilitou a previsão do engrossamento da camada de sólidos na parede, resultante do uso de configurações abruptas para as saídas, próximo ao topo do riser.

Uma simplificação bastante usada nos estudos numéricos do processo de FCC é des-

considerar o fenômeno de vaporização da carga que ocorre dentro do riser antes do início do craqueamento, o que pode resultar numa representação incorreta da performance do reator. Dentre os trabalhos onde o processo de vaporização da carga foi considerado na modelagem da cinética de craqueamento, está o desenvolvido por Ali et al. (1997). Apesar de assumirem vaporização instantânea da carga, um balanço térmico que levou em conta a temperatura do catalisador na saída do regenerador, a temperatura da carga, e a entalpia de vaporização do gasóleo, foi usado no cálculo da temperatura na entrada do riser. A mesma abordagem para o tratamento da vaporização é também encontrada no trabalho de Ahari et al. (2008). Já Han e Chung (2001a), além da variação de temperatura causada pela vaporização, também estimaram a expansão volumétrica dos gases através da consideração da existência de uma câmara de vaporização de carga localizada no início do processo. Os valores de pressão, velocidade e temperatura, calculados nessa seção, são usados como valores de entrada na simulação do riser.

Já Nayak et al. (2005) usaram modelos trifásicos (gás-sólido-líquido) para simular a vaporização das gotículas líquidas de hidrocarbonetos e as reações de craqueamento em risers de FCC. A ênfase desse estudo foi simular simultaneamente a vaporização da carga e as reações ao invés de obter uma descrição precisa do escoamento nesses equipamentos. Assim, eles adotaram em suas simulações modelos unidimensionais.

O efeito da eficiência da atomização da carga sobre as conversões e rendimentos das reações de craqueamento foi avaliado numericamente por Gupta e Rao (2001) e Theologos et al. (1999), através do teste de diferentes diâmetros iniciais (de 30 a 500 μ m) para as gotículas líquidas de carga. Apesar de usarem diferentes modelos fluidodinâmicos, a aplicação de gotículas menores resultou, em ambos os estudos, em uma melhora na performance do reator em termos de maior conversão global, maior rendimento de gasolina e menor formação de coque. Gupta e Rao (2001) explicaram que a atomização da carga em gotículas mais finas facilita a transferência de calor entre o catalisador e a carga, o que resulta em uma queda rápida na temperatura do catalisador na entrada do riser, evitando a quebra das moléculas de gasolina formadas e, consequentemente, diminuindo a quantidade de coque formado.

Outro estudo numérico bastante completo sobre o processo de FCC foi conduzido por Gao et al. (2001). Nesse estudo foram apresentadas simulações tridimensionais e trifásicas baseadas em uma abordagem multifásica Euleriana, na qual as fases sólida, líquida e gasosa foram consideradas contínuas. Apesar de terem assumido tanto a taxa de vaporização da carga quanto a temperatura do reator como sendo constantes, seus resultados mostraram o impacto da vaporização sobre as reações de craqueamento, destacando a importância da modelagem desse fenômeno na simulação do processo de FCC.

O grupo de pesquisas no qual o atual trabalho está inserido, vêm desenvolvendo estudos visando entender e melhorar a dinâmica do escoamento em risers de FCC, há alguns anos. Alves (1998), por exemplo, avaliou a sensibilidade do modelo fluidodinâmico de um reator de leito fluidizado circulante em relação a parâmetros da teoria cinética do escoamento de materiais granulares e ao uso do termo de transferência de energia cinética turbulenta entre as fases gasosa e particulada. O escoamento gás-sólido no interior de um riser também foi estudado por Ribeiro (2001), que aplicou uma equação simplificada para o transporte da temperatura granular (advinda da Teoria Cinética) na determinação da viscosidade da fase particulada. Já Rosa (2002), simulou a dinâmica do escoamento no interior de um riser com reações químicas, utilizando para isto, uma malha bidimensional, cilíndrica, não-axissimétrica. Ao simular o escoamento gás-sólido, Decker (2003) assumiu que a fase particulada fosse tratada como invíscida, motivado pela ideia de que este tratamento fosse capaz de descrever o escoamento gás-sólido para uma geometria tridimensional, sem a necessidade de modelos constitutivos adicionais. A avaliação de diferentes coeficientes para modelar o arraste entre as fases foi realizada por Bastos (2005) na simulação de um leito de fluidização rápida, nas condições aplicadas em risers de FCC. Já Rosa (2008), estendeu seu próprio estudo utilizando malhas tridimensionais que incluíam bicos injetores internos para alimentação da carga de hidrocarbonetos e de vapor. Além disso, foram testados os modelos cinéticos de 4-lumps e 10-lumps para o cálculo das taxas de craqueamento catalítico.

Esses trabalhos auxiliaram na escolha de modelos, hipóteses e configurações geométricas a serem aplicadas nas simulações, servindo como base para o desenvolvimento do presente estudo.

Capítulo 3

Objetivos do Estudo

Como apresentado no Capítulo 2, os estudos sobre risers de FCC, são numerosos e abordam aspectos diversos desses equipamentos. Contudo, na maioria deles o objetivo foi avaliar os fenômenos presentes nesses reatores individualmente ou de forma simplificada. Em alguns desses estudos, por exemplo, procurou-se determinar os mecanismos envolvidos na cinética de craqueamento, sem levar em conta a influência da dinâmica das fases sobre as reações. Em outros, o objetivo foi entender a complexa dinâmica do escoamento gás-particulado no interior de equipamentos em leitos fluidizados circulantes a frio. Outros visavam estudar o processo de atomização da carga e sua vaporização. Estes trabalhos contribuíram para uma maior compreensão dos fenômenos presentes nesses reatores. Porém, ainda existe uma lacuna quanto ao estudo de fenômenos importantes, como as reações catalíticas heterogêneas em risers industriais de FCC, por exemplo. Além disso o estudo indivídual desses fenômenos impossibilita a avaliação da interação entre eles.

Desta forma esta tese visa complementar os estudos já existentes, através da simulação conjunta de fluidodinâmica e reações, utilizando modelos capazes de prever com veracidade grande parte dos fenômenos presentes nos risers de FCC. Os objetivos específicos para alcançar esse propósito foram:

 Busca de um modelo cinético de craqueamento que considere os mecanismos envolvidos nessas reações catalíticas, através do uso de parâmetros relacionados à adsorção das espécies reativas na superfície do catalisador. Este objetivo específico foi embasado pelo fato de que a aplicação de modelos heterogêneos para a cinética de craqueamento
nas simulações unidimensionais realizadas no estudo de Martignoni e de Lasa (2001), teve forte influência sobre a dinâmica do escoamento;

- 2. Simulação de um reator industrial usando modelo fluidodinâmico tridimensional de duas fases, juntamente com a cinética de craqueamento escolhida. Como apresentado, os estudos numéricos de reatores industriais de FCC são escassos. Este objetivo específico possibilita a análise do impacto da dinâmica das fases sobre a cinética de craqueamento, e da influência dessas reações heterogêneas sobre o escoamento;
- 3. Caracterização de uma fase adicional para representar as gotículas de carga na fase líquida, e uso de um modelo para a sua vaporização, na simulação do reator industrial. O escoamento trifásico foi avaliado numericamente em outros estudos (Gao et al., 2001; Gupta e Rao, 2001; Theologos et al., 1999), destacando a importância da modelagem desse fenômeno na simulação do processo de FCC. Daí a definição deste objetivo específico;
- 4. Estudo de sensibilidade das variáveis envolvidas no processo de FCC à diferentes configurações geométricas para o riser. Estudos do escoamento gás-sólido em leitos fluidizados circulantes a frio (Cheng et al., 1998; Gupta e Berruti, 2000; Harris et al., 2003b; Van der Meer et al., 2000; Wang et al., 2010) indicaram que os padrões de escoamento são fortemente influenciados pela geometria do riser. Com este objetivo específico, visou-se determinar quais as configurações geométricas favoreceriam o rendimento de produtos de interesse no processo de FCC.

Capítulo 4

Modelagem Matemática

Foram realizadas neste estudo diversas simulações com aumento gradual no nível de complexidade dos modelos usados. Alguns testes foram feitos utilizando-se modelos unidimensionais. Na maior parte dos casos, entretanto, foi usada uma modelagem tridimensional da fluidodinâmica do escoamento. Além disso, em parte deste estudo, a vaporização da carga foi considerada instantânea, e o escoamento, bifásico. Posteriormente, uma nova fase foi introduzida ao sistema na forma de gotículas líquidas para representar a carga a ser vaporizada. Dessa forma, é feita neste capítulo uma exposição das equações de transporte e dos modelos usados nas simulações. Sua aplicação será referenciada no Capítulo 6, conforme forem apresentadas as etapas de desenvolvimento do estudo.

4.1 Modelo Euleriano Gás-Sólido

Tanto as partículas sólidas como a mistura gasosa são modeladas como fases contínuas, usando a abordagem Euleriana. Nesse caso, o comportamento dessas fases é previsto resolvendo-se as equações de transporte para cada uma delas, com o uso de equações de fechamento para o cálculo das trocas entre as mesmas, além das equações constitutivas para cada fase.

4.1.1 Equações de transporte

As equações de continuidade para as fases gasosa e particulada são dadas respectivamente por (ANSYS FLUENT 12.0 - Theory Guide, 2009):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g) = n_d \dot{m}_d + \dot{m}_{gs}$$
(4.1)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s \rho_s) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s \mathbf{u}_s) = -\dot{m}_{gs}$$
(4.2)

em que ε representa a fração volumétrica, ρ a massa específica, e **u** o vetor velocidade. Os índices $g \in s$ indicam as fases gasosa e particulada (sólida), respectivamente.

Os termos que aparecem do lado direito da igualdade nas Equações 4.1 e 4.2 são termos fontes. O termo $n_d \dot{m}_d$ representa a transferência de massa da fase líquida para a fase gasosa devido à vaporização da carga. Neste termo, n_d é o número de densidade de gotículas e \dot{m}_d , a variação de massa de cada gotícula (dada pela Equação 4.47). Nas simulações em que foi considerado que a carga entra no reator já vaporizada este termo é nulo. Já o termo \dot{m}_{gs} (dado pela Equação 4.41) representa a massa transferida devido à adsorção das espécies da fase gasosa para a fase particulada. A implementação e justificativa do uso desse termo fonte são discutidas mais adiante na Seção 4.1.4.

O escoamento foi considerado incompressível, porém a massa específica da fase gasosa não é constante, pois varia com a composição da mistura de acordo com a regra de mistura:

$$\rho_g = \sum Y_{g,i} \rho_{g,i} \tag{4.3}$$

em que $Y_{g,i}$ é a fração mássica da espéciei e $\rho_{g,i},$ sua massa específica.

Já as equações de conservação de quantidade de movimento para as fases são dadas por:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g \mathbf{u}_g) = \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_g + \varepsilon_g \rho_g \mathbf{g} - \varepsilon_g \nabla p + \beta (\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_g)
+ \mathbf{u}_g n_d \dot{m}_d + (\mathbf{u}_s \dot{m}_{gs} - \mathbf{u}_g \dot{m}_{gs})$$
(4.4)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s\rho_s\mathbf{u}_s) + \nabla\cdot(\varepsilon_s\rho_s\mathbf{u}_s\mathbf{u}_s) = \nabla\cdot\boldsymbol{\tau}_s + \varepsilon_s\rho_s\mathbf{g} - \varepsilon_s\nabla p - \nabla p_s + \beta(\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_s) + (\mathbf{u}_g\dot{m}_{gs} - \mathbf{u}_s\dot{m}_{gs})$$
(4.5)

em que τ é o tensor tensão, \mathbf{g} , a aceleração da gravidade, p, a pressão do sistema e β , o coeficiente de transferência de quantidade de movimento entre as fases. O termo p_s , que aparece na Equação 4.5, é denominado pressão de sólidos, e é usado para considerar as flutuações na velocidade devido aos choques entre as partículas.

As equações de energia para as fases gasosa e particulada são dadas respectivamente por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g H_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g H_g) = \nabla \cdot (\varepsilon_g \lambda_g \nabla T_g) + \gamma (T_s - T_g) + \sum_r \Delta H_r \frac{\partial (\varepsilon_g \rho_g Y_{g,i}|_r)}{\partial t} + H_g n_d \dot{m}_d + (H_s \dot{m}_{gs} - H_g \dot{m}_{gs})$$
(4.6)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s\rho_sH_s) + \nabla\cdot(\varepsilon_s\rho_s\mathbf{u}_sH_s) = \nabla\cdot(\varepsilon_s\lambda_s\nabla T_s) + \gamma(T_g - T_s) + (H_g\dot{m}_{gs} - H_s\dot{m}_{gs}) \quad (4.7)$$

em que H é a entalpia específica de cada fase, λ , sua a condutividade térmica e γ , o coeficiente de transferência de calor entre as fases. Para a fase gasosa, há um termo fonte para contabilizar a variação da entalpia da fase devido às reações endotérmicas de craqueamento. Neste termo, ΔH_r representa a entalpia da reação e $Y_{g,i}|_r$ é a fração mássica do reagente i na reação r.

A conservação das espécies químicas presentes na fase gasosa é modelada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g Y_{g,i}) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g Y_{g,i}) = \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \Gamma_i \nabla Y_{g,i}) + \widehat{R}_{i,r} + Y_{g,i} n_d \dot{m}_d$$
(4.8)

em que Γ_i é a difusividade efetiva da espécie *i* na fase e $\hat{R}_{i,r}$, sua taxa líquida de formação ou consumo por reação.

Os termos $n_d \dot{m}_d$, $\mathbf{u}_g n_d \dot{m}_d$, $H_g n_d \dot{m}_d$ e $Y_{g,i} n_d \dot{m}_d$ que aparecem nas Equações 4.1, 4.4, 4.6 e 4.8, respectivamente, representam o efeito da vaporização sobre a conservação de massa, quantidade de movimento, energia e conservação das espécies, devido à vaporização da carga.

Nas simulações em que foi considerado que a carga entra no reator já vaporizada esses termos são nulos.

Os últimos termos das Equações 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 são conhecidos como termos fonte secundários (ANSYS CFX 12.0 - Theory Guide, 2009). Eles representam a influência da massa transferida entre as fases gasosa e particulada devido à adsorção, sobre as equações de transporte de quantidade de movimento e energia. Pode-se observar que a contribuição da adsorção não aparece na equação de conservação das espécies químicas (Equação 4.8). Isto é decorrente de uma simplificação adotada para possibilitar a simulação dos casos em que há massa sendo transferida entre as fases devido à adsorção, já que os modelos que preveem o equilíbrio de uma mesma espécie em diferentes fases, disponíveis no software ANSYS CFX, não são aplicáveis no caso de misturas reacionais. Nas etapas deste estudo em que a influência da adsorção das espécies nos sítios ativos do catalisador não foi considerada no cálculo da fluidodinâmica, o termo \dot{m}_{gs} foi considerado nulo.

4.1.2 Equações de fechamento

Os tensores tensão τ , que aparecem nas Equações 4.4 e 4.5, tratam da distribuição de tensões e esforços internos nos meios contínuos e são dados por:

$$\boldsymbol{\tau}_{g} = \varepsilon_{g} \mu_{g} \left(\nabla \mathbf{u}_{g} + (\nabla \mathbf{u}_{g})^{T} \right) - \frac{2}{3} \varepsilon_{g} \mu_{g} (\nabla \cdot \mathbf{u}_{g}) \mathbf{I} + \varepsilon_{g} \boldsymbol{\tau}_{t}$$

$$(4.9)$$

$$\boldsymbol{\tau}_{s} = \varepsilon_{s} \mu_{s} \left(\nabla \mathbf{u}_{s} + (\nabla \mathbf{u}_{s})^{T} \right) - \frac{2}{3} \varepsilon_{s} \mu_{s} (\nabla \cdot \mathbf{u}_{s}) \mathbf{I}$$
(4.10)

em que τ_t representa a tensão de Reynolds ou tensão de cisalhamento turbulenta, que será definida mais adiante. A viscosidade μ é uma propriedade dos fluidos que corresponde ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular. Neste trabalho, foi adotado um valor para μ_s próximo à viscosidade da mistura gasosa, como sugerido por Bastos et al. (2008).

Para o modelar o termo de transferência de quantidade de movimento entre as fases, β , que aparece nas Equações 4.4 e 4.5, foi usado o modelo de arraste de Gidaspow, que combina as correlações de Wen Yu e Ergun. Para regime diluído de sólidos ($\varepsilon_s < 0.20$), a correlaçõe de Wen Yu é aplicada (ANSYS FLUENT 12.0 - Theory Guide, 2009):

$$\beta = \frac{3}{4} C_D \frac{|\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_g| \varepsilon_s \rho_g}{d_s} \varepsilon_s^{-2,65}$$
(4.11)

em que d_s é o diâmetro da partícula de catalisador e C_D é o coeficiente de arraste, que depende do número de Reynolds. Para Re < 1000, C_D é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$C_D = \frac{24}{Re} \left(1 + 0.15 R e^{0.687} \right) \tag{4.12}$$

Para $Re \ge 1000$, $C_D = 0.44$. Já, para regimes densos ($\varepsilon_s \ge 0.20$), β é calculado de acordo com a correlação de Ergun:

$$\beta = 150 \frac{\varepsilon_s^2 \mu_g}{\varepsilon_g d_s^2} + \frac{7}{4} \frac{|\mathbf{u}_s - \mathbf{u}_g| \varepsilon_s \rho_g}{d_s}$$
(4.13)

O coeficiente de transferência de calor γ entre as partículas e o gás é dada por:

$$\gamma = \frac{Nu\lambda}{d_s} \tag{4.14}$$

em que λ é a condutividade térmica da fase gasosa e Nu é o número de Nusselt, que neste trabalho foi modelado usando a correlação de Ranz-Marshall (ANSYS FLUENT 12.0 - Theory Guide, 2009):

$$Nu = 2 + 0.6Re^{0.5}Pr^{0.3} (4.15)$$

em que Pr é o número de Prandtl.

Para que os choques entre as partículas sejam considerados é usado o conceito de pressão de sólidos p_s na equação de conservação de momento da fase sólida (Equação 4.5). Esse termo pode ser modelado aplicando-se equações constitutivas empíricas, ou através da teoria cinética do escoamento granular (KTGF, do inglês "Kinetic Theory of Granular Flow")

(Gidaspow, 1994). Ambas as abordagens foram usadas em diferentes etapas deste estudo, e por isso são aqui apresentadas.

Na abordagem mais simples, a pressão de sólidos é calculada como (ANSYS CFX 12.0 - Theory Guide, 2009)

$$p_s = G_0 exp[C_G(\varepsilon_s - \varepsilon_{s,max})] \tag{4.16}$$

em que G_0 é o módulo de elasticidade de referência, C_G é o módulo de compactação e $\varepsilon_{s,max}$ é o parâmetro de máximo empacotamento, definido como a máxima fração volumétrica para a fase granular. Para partículas esféricas monodispersas, este limite é cerca de 0,63.

Já a teoria cinética do escoamento granular aplica o conceito de temperatura granular Θ_s (uma variável relacionada à energia cinética do movimento de flutuação das partículas) no cálculo da pressão de sólidos que, neste caso, é composta de um termo cinético e outro devido às colisões entre as partículas:

$$p_s = \varepsilon_s \rho_s \Theta_s + 2\rho_s (1 + e_{ss}) \varepsilon_s^2 g_{0,ss} \Theta_s \tag{4.17}$$

em que e_{ss} é o coeficiente de restituição para colisões entre partículas, que deve ser ajustado de acordo com o tipo de sólido, e $g_{0,ss}$ é a função de distribuição radial que governa a transição entre a condição "compressível" ($\varepsilon_s < \varepsilon_{s,max}$), em que o espaço entre as partículas ainda pode diminuir, e a "incompressível" ($\varepsilon_s = \varepsilon_{s,max}$), em que não há mais espaço entre elas. Existem diferentes formulações para modelar a função de distribuição radial, contudo a mais usada, quando apenas uma fase sólida está presente, é a seguinte função empírica (ANSYS FLUENT 12.0 - Theory Guide, 2009):

$$g_{0,ss} = \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{s,max}}\right)^{\frac{1}{3}}\right]^{-1}$$
(4.18)

Para o cálculo da temperatura granular, foi usada uma formulação algébrica que assume que os termos difusivo e convectivo podem ser desprezados sobre a premissa de que a produção e a dissipação da energia granular estão em equilíbrio (Syamlal et al., 1993):

$$\Theta_s = \left\{ \frac{-K_1 \varepsilon_s \nabla \cdot \mathbf{u}_s + \sqrt{(K_1 \varepsilon_s \nabla \cdot \mathbf{u}_s)^2 + 4K_4 \varepsilon_s \left[K_2 (\nabla \cdot \mathbf{u}_s)^2 + 2K_3 (\nabla \cdot \mathbf{u}_s^2)\right]}}{2\varepsilon_s K_4} \right\}^2 \quad (4.19)$$

em que, K_1 , K_2 , K_3 e K_4 são dados por

$$K_1 = 2(1 + e_{ss})\rho_s g_{0,ss} \tag{4.20}$$

$$K_2 = \frac{4d_s\rho_s(1 - e_{ss})\varepsilon_s g_{0,ss}}{3\sqrt{\pi}} - \frac{2}{3}K_3$$
(4.21)

$$K_3 = \frac{d_s \rho_s}{2} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{3(3 - e_{ss})} \left[1 + 0.4(1 - e_{ss})(3e_{ss} - 1)\varepsilon_s g_{0,ss} \right] + \frac{8\varepsilon_s g_{0,ss}(1 + e_{ss})}{5\sqrt{\pi}} \right\}$$
(4.22)

$$K_4 = \frac{12(1 - e_{ss}^2)\rho_s g_{0,ss}}{d_s \sqrt{\pi}}$$
(4.23)

4.1.3 Modelos de turbulência

A consideração do efeito da turbulência sobre o escoamento pode ser feita de diferentes formas. É possível, por exemplo, descrever escoamentos turbulentos usando apenas as equações de Navier-Stokes, sem adicionar nenhuma informação adicional. Esta abordagem é conhecida como DNS (do inglês, "*Direct Numerical Simulation*"). Nesse tipo de simulação, para que se possam estudar todas as estruturas da turbulência, o domínio do problema precisa ser dividido em volumes ainda menores que o tamanho dos menores vórtices dentro da escala de Kolmogorov. Já a abordagem LES (do inglês, "*Large Eddy Simulation*") consiste na solução das equações de Navier-Stokes nas regiões onde se encontram os maiores vórtices e na aplicação de um modelo algébrico simples para a predição dos menores vórtices. Ambas as abordagens requerem um alto grau de refino da malha numérica e o uso de valores baixos para o passo de tempo, o que torna sua aplicação atualmente inviável para a maioria dos casos.

Uma alternativa na solução de problemas turbulentos é a aproximação das flutuações turbulentas por um valor médio, o que dá origem a equações aproximadas conhecidas por *"Reynolds Averaged Navier-Stokes (RANS) Equations"*. Na abordagem de média de Reynolds, as variáveis instantâneas são representadas como a soma de um valor médio e de uma flutuação. Para as componentes da velocidade:

$$u_i = \bar{u}_i + u'_i \tag{4.24}$$

Substituindo essas expressões nas equações instantâneas de continuidade e momento, e aplicando a média temporal, obtêm-se as equações RANS. Essas equações têm a mesma forma geral que as equações instantâneas, com a diferença de que as velocidades e outras variáveis a serem resolvidas agora são expressas como valores médios. Contudo, um termo adicional conhecido como tensor de Reynolds ($\tau_t = -\rho \mathbf{u}' \mathbf{u}'$), e que representa os efeitos da turbulência sobre o escoamento, aparece na equação de conservação de momento (Equação 4.9).

Para modelar a tensão de Reynolds, diversas formulações semi-empíricas foram desenvolvidas ao longo do tempo. Uma abordagem bastante usada é a aproximação de Boussinesq, onde a tensão turbulenta é modelada de forma análoga à tensão laminar:

$$\boldsymbol{\tau}_t = \mu_t \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right) - \frac{2}{3} \mu_t (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I}$$
(4.25)

Nessa formulação é introduzido o conceito de viscosidade turbulenta (μ_t), que, diferente da viscosidade laminar, é uma propriedade do escoamento e não do fluido. Essa abordagem tem a vantagem de reduzir o número de equações a serem resolvidas. Modelos como o k- ϵ e o k- ω estimam o valor dessa viscosidade turbulenta através da solução de equações de transporte para a energia cinética turbulenta, k, e a taxa de dissipação turbulenta, ϵ (no caso do modelo k- ϵ), ou da vorticidade, ω (no caso do modelo k- ω).

Se a hipótese de Boussinesq não for usada, é necessária a aplicação de uma equação de transporte para cada um dos tensores de Reynolds, e de uma equação para a taxa de dissipação, o que implica na solução de até sete equações de transporte adicionais. Essa abordagem é adotada por modelos como o RSM (do inglês "*Reynolds Stress Model*").

Para modelar a turbulência, foi usado inicialmente o modelo k- ϵ . Dada a complexidade do escoamento envolvido no processos de FCC, optou-se posteriormente pela aplicação do modelo RSM. Por ser um modelo anisotrópico, o RSM é capaz de prever com grande precisão as características do escoamento em regiões em que são esperadas drásticas mudanças na direção do fluxo.

A influência da fase dispersa sobre a turbulência da fase contínua foi considerada através da inserção de um termo adicional nas equações de transporte dos tensores de Reynolds. Assim, como as equações somente são aplicadas para a fase gasosa, o subscrito g será omitido na modelagem da turbulência. A formulação usada nos modelos k- ϵ e RSM é mostrada a seguir.

Modelo $k\text{-}\epsilon$

No modelo k- ϵ , a viscosidade turbulenta é modelada como

$$\mu_t = C_\mu \rho \frac{k^2}{\epsilon} \tag{4.26}$$

em que C_{μ} é uma constante. Os valores de k e ϵ vêm da solução de equações diferenciais de transporte para cada uma dessas quantidades, como segue:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho k) + \nabla \cdot (\varepsilon\rho \mathbf{u}k) = \nabla \cdot \left[\varepsilon\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\nabla k\right] + \varepsilon P^k - \varepsilon\rho\epsilon$$
(4.27)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon\rho\epsilon) + \nabla\cdot(\varepsilon\rho\mathbf{u}\epsilon) = \nabla\cdot\left[\varepsilon\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon}\right)\nabla\epsilon\right] + \varepsilon\frac{\epsilon}{k}\left(C_{\epsilon,1}P^k - C_{\epsilon,2}\rho\epsilon\right)$$
(4.28)

em que σ_k , σ_{ϵ} , $C_{\epsilon,1}$ e $C_{\epsilon,2}$ são constantes do modelo, e P^k é a produção de energia cinética turbulenta devido às forças viscosas, que é dada por

$$P^{k} = \mu_{t} \nabla \mathbf{u} \cdot \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^{T} \right)$$
(4.29)

O modelo disponível no software ANSYS CFX para contabilizar os efeitos da fase dispersa sobre a fase contínua é adequado para escoamentos de grandes bolhas em líquidos. Por causa disso, a influência das partículas sólidas sobra a turbulência na fase contínua não foi considerada neste caso.

Modelo RSM

No modelo RSM, as equações de transporte para os tensores de Reynolds são representadas por

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho \overline{\mathbf{u'u'}}) + \nabla \cdot (\varepsilon \mathbf{u} \rho \overline{\mathbf{u'u'}}) = -\varepsilon \rho \left[\overline{\mathbf{u'u'}} (\nabla \mathbf{u})^T + (\nabla \mathbf{u}) \overline{\mathbf{u'u'}} \right]
+ \nabla \cdot \left[\varepsilon \left(\mu + \rho \frac{C_\mu}{\sigma_k} \frac{k^2}{\epsilon} \right) \nabla \overline{\mathbf{u'u'}} \right]
+ \varepsilon \Phi - \frac{2}{3} \varepsilon \delta \rho \epsilon + \Pi_{R,ij}$$
(4.30)

em que Φ é o termo de deformação devido à pressão. Neste estudo foi usado o modelo linear proposto por Gibson e Launder (1978) para estimar Φ . O cálculo da energia cinética turbulenta k é feito usando parte do tensor de tensões de Reynolds:

$$k = \frac{1}{2}\overline{u'_i u'_i} \tag{4.31}$$

Já a energia de dissipação turbulenta ϵ , assim como no modelo k- ϵ , também é calculada através da Equação 4.28.

O último termo da Equação 4.30 representa a influência da fase dispersa sobre a turbulência da fase contínua. De acordo com Cokljat et al. (2006), a modelagem desse termo é ainda um desafio, contudo uma abordagem muito empregada é desconsiderar a anisotropia:

$$\Pi_{R,ij} = \frac{2}{3} \delta_{i,j} K_{dc} \left(\tilde{k}_{dc} - 2\tilde{k}_c + \tilde{V}_{rel} \cdot \tilde{V}_{drift} \right)$$

$$(4.32)$$

em que K_{dc} representa o coeficiente de arraste entre as fases, \tilde{k}_c , a energia cinética turbulenta da fase contínua, \tilde{k}_{dc} é a covariância entre as velocidades das fases contínua e dispersa, e \tilde{V}_{rel} e \tilde{V}_{drift} são as velocidades relativa e de deslizamento.

4.1.4 Reações de craqueamento

Na modelagem das reações de craqueamento foi usado o modelo de 4-lumps. Nesta abordagem as espécies são agrupadas de acordo com o número de carbonos em suas moléculas. As reações de craqueamento são modeladas então, de acordo com esses grupos. O modelo representativo das reações é mostrado na Figura 4.1, e a definição dos lumps, de acordo com Farag et al. (1994), é apresentada na Tabela 4.1.



Figura 4.1: Esquema cinético para o modelo reacional de 4-lumps.

A taxa de cada uma das reações de craqueamento r é calculada por

$$R_{i,r} = k_r (C_i^*)^n \phi \tag{4.33}$$

Lump	Número de carbonos
Gasóleo	C_{13} ou mais
Gasolina	$C_5 - C_{12}$
Gases leves	$C_1 - C_4$

Tabela 4.1: Definição dos lumps (Farag et al., 1994).

em que k_r representa as constantes cinéticas, $C_i * \acute{e}$ a concentração molar do lump i no catalisador e n é a ordem da reação. O craqueamento do gasóleo é modelado como reações de segunda ordem (n = 2) e o craqueamento da gasolina, como reações de primeira ordem (n = 1).

A dependência das constantes cinéticas com a temperatura é dada de acordo com a equação de Arrhenius:

$$k_r = k_r^0 \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \tag{4.34}$$

em que k_r^0 é o fator pré-exponencial, E_r , a energia de ativação das reações, R, a constante dos gases ideais e T, a temperatura do sistema.

O parâmetro ϕ , que aparece na Equação 4.33, é uma função que representa a atividade do catalisador e está relacionada à deposição de coque na superfície das partículas. Essa função é expressa por

$$\phi = \exp(K_c q_1) \tag{4.35}$$

em que K_c é uma constante de desativação estimada por Farag et al. (1994) de acordo com o tipo do catalisador e q_1 é a concentração específica de coque, dada por

$$q_1 = \frac{C_{coque}}{\rho_s \varepsilon_s} \tag{4.36}$$

em que C_{coque} é a concentração molar de coque.

Apesar da desativação do catalisador ocorrer pela deposição de coque em sua superfície, a massa transferida da fase gasosa para a fase particulada devido a esse fenômeno não foi considerada neste estudo.

Mecanismo de reações catalíticas

Os catalisadores comerciais de FCC são compostos basicamente por micro cristais de zeólita dispersos por atomização em uma matriz amorfa, formando partículas de cerca de $60 \,\mu m$ de diâmetro. Os espaços vazios que resultam deste processo formam uma rede de macro poros, que agem basicamente como um caminho para as moléculas se difundirem do ambiente circundante até o interior da partícula. As reações catalíticas ocorrem em sítios específicos na superfície sólida dos micro cristais de zeólita, comumente chamados de sítios ativos. A quantidade e tipo de sítios ativos, bem como o tamanho dos poros onde eles estão localizados, determinam a atividade do catalisador (Atias et al, 2003).

A maioria dos sítios ativos estão localizados dentro de poros e cavidades dos micro cristais e somente são acessados se as espécies obedecerem os requisitos de forma e tamanho. A difusão de moléculas de hidrocarbonetos no interior de sólidos microporosos é fortemente influenciada pela temperatura. A temperaturas suficientemente altas a resistência a difusão é praticamente nula, e por isso não foi considerada neste estudo.

Para que as reações de craqueamento ocorram é necessário que os reagentes estejam aderidos aos sítios ativos. Esta adesão é conhecida como adsorção. Quando a superfície está em equilíbrio com o gás, encontra-se um aumento da concentração na interface gás-sólido. Esse acúmulo preferencial de moléculas de gás na superfície é conhecido como adsorção física. A adsorção física é um processo exotérmico, porém sua entalpia de adsorção é relativamente pequena, sendo da ordem de 1 a $15 \, kcal/mol$ (Fogler, 2002). A quantidade de gás adsorvida fisicamente decresce com o aumento da temperatura e, acima de uma temperatura crítica apenas pequenas quantidades da substância são adsorvidas.

O equilíbrio de adsorção de uma dada molécula I em um sítio ativo pode ser representada por:

$$I + * \rightleftharpoons I * \tag{4.37}$$

De acordo com Atias et al (2003), nas condições em que as reações de FCC ocorrem, adsorção das espécies no equilíbrio pode ser representada por uma relação análoga à Lei de Henry:

$$K_i = \frac{q_i}{C_{i,g}} \tag{4.38}$$

em que K_i é a constante de equilíbrio de adsorção, q_i representa o número de moles de Iadsorvido no catalisador por unidade de massa de catalisador (mol_i/kg_{cat}) e $C_{i,g}$ é a concentração molar de I na fase vapor (mol_i/m^3) . Assim, a Equação 4.38 pode ser reescrita como

$$K_{i} = \frac{C_{i}*}{C_{i,g}(m_{s}/V)}$$
(4.39)

em que C_i * é a concentração molar de I adsorvida no catalisador, m_s é a massa de catalisador e V, o volume do sistema. Assim, a concentração da espécie I adsorvida fica relacionada com a sua concentração no seio da fase fluida como segue:

$$C_i * = \left(\frac{K_i m_s}{V}\right) C_{i,g} \tag{4.40}$$

A Equação 4.40 representa então o equilíbrio da espécie I presente nas fases gasosa e particulada. Este, depende da temperatura e da massa de catalisador no sistema. Ou seja, para uma dada condição de temperatura e quantidade de partículas, um equilíbrio entre as fases é estabelecido, não havendo acúmulo de massa em nenhuma das fases.

A consideração de que parte da massa total da espécie I se encontra adsorvida no catalisador, faz com que haja um decréscimo na velocidade dos gases, o que pode influenciar toda a dinâmica do escoamento. Para modelar este fenômeno seria necessário a aplicação de modelos de equilíbrio entre as fases. Contudo, os modelos que preveem o equilíbrio de uma mesma espécie em diferentes fases, disponíveis no software usado nesta fase do estudo (ANSYS CFX), não são aplicáveis no caso de misturas reacionais. Dessa forma, para que fosse possível simular a influência da adsorção sobre a dinâmica do escoamento, foi inserido um termo fonte nas equações de transporte (Equações 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7). Apesar de não ser fiel ao fenômeno físico de adsorção, esta abordagem fornece uma maneira de retirar parte da massa do sistema, de forma a simular o efeito da adsorção sobre a fluidodinâmica. Essa massa transferida da fase gasosa para a fase particulada, que aparece como um termo fonte nas equações de conservação é dada por

$$\dot{m}_{gs} = \sum M_{w,i} \frac{C_i *}{\Delta t} \tag{4.41}$$

em que $M_{w,i}$ é a massa molecular da espécie I e Δt representa o tempo de residência da mistura reacional no sistema.

Como, devido à limitação do software usado, a massa transferida da fase gasosa para a particulada, não entra na equação de conservação das espécies, a concentração disponível para o cálculo das taxas de craqueamento é a concentração total ($C_i = C_i * + C_{i,g}$). Foi então necessário relacionar a concentração adsorvida à esta concentração. Dessa forma, a Equação 4.40 pode ser reescrita como:

$$C_i * = \left[\frac{(K_i m_s)/V}{1 + (K_i m_s)/V}\right] C_i \tag{4.42}$$

4.2 Modelo Lagrangeano de fase discreta

No processo de FCC o gasóleo é injetado no reator na forma de gotículas líquidas, que são aquecidas pelo calor trocado com a fase gasosa, reduzindo seu diâmetro até que sejam completamente vaporizadas. Em parte deste estudo, essas gotículas foram representadas através do uso de um modelo Lagrangeano de fase discreta, no qual o movimento de cada partícula é estimado separadamente. Assim, sua trajetória é calculada por um balanço das forças atuantes sobre a partícula:

$$\frac{du_d}{dt} = F_D(u_g - u_d) + \mathbf{g}\frac{\rho_d - \rho_g}{\rho_d}$$
(4.43)

em que u_d é a velocidade da gotícula, ρ_d , sua massa específica, e F_D é a força de arraste com a fase gasosa, dada por

$$F_D = \frac{18\mu_g}{\rho_d d_d^2} \frac{C_D^d Re}{24}$$
(4.44)

em que d_d é o diâmetro da gotícula e C_D^d é o coeficiente de arraste que, para partículas esféricas lisas, é dado por

$$C_D^d = a_1 + \frac{a_2}{Re_d} + \frac{a_3}{Re_d^2} \tag{4.45}$$

em que a_1 , a_2 e a_3 são constantes empíricas (Morsi e Alexander, 1972).

Enquanto a temperatura das gotículas não atinge a temperatura de vaporização, calor é transferido da fase contínua para a fase discreta e a temperatura da gota (T_d) aumenta de acordo com um simples balanço energético:

$$m_d C_p \frac{dT_d}{dt} = h A_d (T_\infty - T_d) \tag{4.46}$$

em que m_d , C_p e A_d são, respectivamente, a massa, o calor específico e a área superficial das gotículas, e T_{∞} é a temperatura da fase gasosa. O coeficiente de transferência de calor h foi estimado usando a correlação de Ranz-Marshall.

Ao atingir a temperatura de evaporação, massa de gasóleo começa a ser transferida da gotícula para a fase gasosa a uma taxa dada por

$$\frac{dm_d}{dt} = -N_{go}A_d M_{w,go} \tag{4.47}$$

em que $M_{w,go}$ é a massa molecular do gasóleo e N_{go} é o fluxo molar de gasóleo de uma fase para outra. Este último é função da diferença entre a concentração de gasóleo na superfície da gotícula, $C_{go,sup}$, e sua concentração no seio da fase gasosa, $C_{go,\infty}$:

$$N_{go} = k_c \left(C_{go,sup} - C_{go,\infty} \right) \tag{4.48}$$

em que k_c é o coeficiente de transferência de massa.

Quando a temperatura da gotícula é maior que a temperatura de evaporação, mas ainda não atingiu o ponto de ebulição, um balanço energético que relaciona o calor sensível na gotícula com os calores convectivo e latente transferido entre a gotícula e a fase gasosa, é usado no lugar da Equação 4.46 para o cálculo do aumento da temperatura da gotícula (ANSYS FLUENT 12.0 - Theory Guide, 2009):

$$m_d C_p \frac{dT_d}{dt} = h A_d (T_\infty - T_d) + \frac{dm_d}{dt} L$$
(4.49)

em que L é o calor latente de vaporização.

Quando a temperatura da gotícula atinge o ponto de ebulição, ela não mais varia. A Equação 4.49 é então rearranjada de forma que a variação do diâmetro das gotículas possa ser estimada:

$$-\frac{d(d_d)}{dt} = \frac{4k_{\infty}(1+0.23\sqrt{Re_d})}{\rho_d C_{p,\infty} d_d} ln \left[1 + \frac{(T_{\infty} - T_d)}{L}\right]$$
(4.50)

em que k_{∞} e $C_{p,\infty}$ são, respectivamente, a condutividade térmica e a capacidade térmica da fase gasosa.

Assumiu-se que as gotículas líquidas não quebram nem coalescem durante o processo, e seu tamanho muda apenas devido à transferência de massa para a fase gasosa durante sua vaporização. O efeito da presença das gotículas sobre a fase gasosa também foi considerado neste estudo, através da incorporação de termos fonte nas equações de transporte de massa, calor e momento desta fase. Dessa forma, o procedimento de cálculo é cíclico e consiste do cálculo dos campos referentes à fase contínua, seguido da estimativa dos parâmetros da fase dispersa e atualização dos termos fonte da fase contínua. Já a interação entre as gotículas líquidas, bem como os efeitos de sua presença sobre a fase sólida, não foram considerados.

Capítulo 5

Procedimento Numérico

Na modelagem matemática do problema em questão foram usadas equações diferenciais parciais não lineares que não possuem solução analítica. Assim, faz-se necessária a aplicação de um método numérico na sua solução. Os softwares comerciais ANSYS CFX e ANSYS FLUENT, usados neste estudo, aplicam o Método dos Volumes Finitos na discretização das equações diferenciais. Nesta abordagem o domínio do problema é subdividido em uma série de volumes de controle finitos sobre os quais devem ser aplicadas as equações aproximadas provenientes da aplicação do método numérico, de forma que estas satisfaçam o balanço da propriedade em questão em cada um desses volumes. A localização discreta no domínio sobre as quais as variáveis serão calculadas é definida por uma malha numérica, que é uma representação da geometria do domínio como um número finito de subdomínios.

Nas equações de transporte três classes de termos se repetem em sua forma diferencial: transientes, convectivos e difusivos. A integração de cada uma dessas classes de termos sobre os subdomínios da malha, gera variáveis localizadas em diferentes posições espaciais e temporais. Assim, para que essas variáveis estejam convenientemente localizadas no tempo e no espaço de modo que se possa relacioná-las, faz-se necessário o uso de funções de interpolação. As funções de interpolação usadas para cada classe de termos foram:

• Termos transientes: foram interpolados usando o esquema implícito de Euler de segunda ordem. Além de ser robusto, implícito, conservativo no tempo e não possuir limitação em relação ao passo de tempo usado, por ser de segunda ordem este esquema de interpolação tem a vantagem de aumentar a acurácia da solução numérica.

- **Termos convectivos:** optou-se pelo uso do esquema de interpolação *upwind*. Por trabalhar em função da direção do fluxo convectivo, esse esquema garante a positividade dos coeficientes das equações algébricas resultantes da aplicação do procedimento de aproximação numérica, evitando oscilações numéricas durante a solução.
- Termos difusivos e gradientes: os gradientes que aparecem nos termos difusivos e nas derivadas de outras variáveis foram realocados através da aplicação de funções de forma. O emprego de tais funções permite expressar as coordenadas globais de um ponto qualquer dentro de um dado volume.

Após integrar as equações diferenciais que regem o fenômeno em questão, e interpolar adequadamente as variáveis nos volumes de controle, chega-se a um sistema de equações algébricas. Cada uma dessas equações relaciona o valor da variável em um volume de controle com seu valor nos volumes vizinhos e com outras variáveis presentes no sistema. Como, cada equação diferencial dá origem a n equações algébricas (em que n é o número de volumes elementares em que o domínio é dividido), o número de equações algébricas será tanto maior quanto mais refinada for a malha numérica.

Uma das maiores dificuldades em se resolver numericamente as equações de Navier-Stokes para escoamentos incompressíveis está na determinação de um campo de pressão que satisfaça a equação da continuidade. Esta dificuldade decorre do fato de não haver uma equação explícita para o cálculo da pressão. Existem basicamente duas abordagens para resolver esse problema: a solução acoplada e a solução segregada do sistema de equações.

No software ANSYS CFX é usado sempre o método de solução acoplado, em que uma equação para a pressão é criada a partir da equação da continuidade. Assim, todas as equações podem ser resolvidas simultaneamente como um sistema único.

Já o software ANSYS FLUENT permite a escolha entre o método acoplado e o segregado. No método segregado não há uma equação explícita para a pressão e as equações de momento são resolvidas para um campo de pressão estimado. A pressão é então corrigida, e as velocidades recalculadas. Este procedimento iterativo é feito até que a equação da continuidade seja satisfeita. Para que esse método possa ser usado é necessária a criação de uma equação para a correção da pressão. Diversos métodos podem ser empregados neste procedimento, contudo o software ANSYS FLUENT apresenta apenas um método adaptado para a aplicação a sistemas multifásicos: o método SIMPLE. Neste procedimento a pressão é escrita como a soma de uma estimativa para a pressão e de uma correção, que é calculada a partir de uma equação gerada pela substituição das equações de correção das velocidades na equação da continuidade. Por ser um método robusto na solução de problemas envolvendo sistemas multifásicos (ANSYS FLUENT 12.0 - User's Guide, 2009) este método foi empregado neste estudo quando o software ANSYS FLUENT foi usado nas simulações.

O sistema de equações algébricas resultantes da aplicação do método numérico é então resolvido por métodos de solução de sistemas lineares, como o método de eliminação de Gauss ou de decomposição LU. O comportamento de convergência de muitas técnicas de inversão de matrizes pode ser melhorado através de técnicas de "Multigrid". Ambos os softwares, ANSYS CFX e ANSYS FLUENT utilizam a técnica de Multigrid Algébrico. Neste método é criada uma malha virtual mais grosseira a partir da malha original do problema. Um sistema de equações discretas é então formado para malha grosseira somando-se as equações geradas para a malha fina. Isso resulta em uma reestruturação virtual do espaçamento de malha durante o curso das iterações, que são re-refinadas até a obtenção de uma solução exata. O uso do esquema de Multigrid pode reduzir significativamente o número de iterações e o tempo de processamento requerido para obter a convergência da solução, principalmente em problemas que requerem o uso de uma malha numérica muito refinada. Mais detalhes deste método podem ser encontrados em ANSYS CFX 12.0 - Theory Guide (2009).

Capítulo 6

Simulações

O estudo em questão consistiu na proposição progressiva de uma modelagem sofisticada, capaz de prever os fenômenos envolvidos em risers de FCC e reproduzir esse processo de maneira próxima à realidade. Em cada uma das etapas deste estudo foram usados diferentes modelos, softwares e geometrias, que foram adequados aos casos conforme a necessidade. Cada uma dessas etapas está descrita nas seções a seguir.

6.1 Análise do modelo cinético

Durante levantamento bibliográfico, no início desta pesquisa, percebeu-se que os estudos disponíveis sobre risers de FCC se dividiam, na maioria dos casos, em dois grupos. Um deles leva em conta as reações de craqueamento e fenômenos correlatos, porém não considera importantes aspectos fluidodinâmicos presentes no interior desses reatores. Já o segundo visa entender o escoamento bifásico gás-sólido sem levar em conta as reações e outros fenômenos envolvidos. O objetivo inicial deste estudo foi, então, aliar o estudo fluidodinâmico ao cinético, e verificar de que maneira o escoamento influenciaria o rendimento das reações. Para tal, optou-se pela procura de um modelo cinético que considerasse mecanismos reais presentes no processo.

Existem, na literatura, modelos cinéticos contendo desde três até dezenas de lumps. Dentre estes, o modelo de 4-lumps foi o mais investigado, tendo seus parâmetros determinados para diferentes tipos de catalisadores, cargas e condições de operação (Blasetti e de Lasa, 1997; Farag et al., 1994; Juárez et al., 1997; Lee et al., 1989; Pitault et al., 1995). Devido à sua confiabilidade e simplicidade, e à facilidade na formulação e solução das equações cinéticas deste modelo, optou-se por empregá-lo neste estudo. Detalhes do modelo de 4-lumps foram apresentados no Capítulo 4.

As constantes cinéticas para o modelo de 4-lumps foram determinadas experimentalmente em diversos estudos. Estas costumam ser estimadas a partir da monitoração da concentração das espécies remanescentes na fase gasosa. Farag et al. (1994), entretanto, determinaram os parâmetros cinéticos do modelo de 4-lumps a partir da concentração de reagente adsorvida na superfície do catalisador. Para isso eles estimaram inicialmente as constantes de equilíbrio de adsorção, que fornecem a relação de equilíbrio das espécies nas fases gasosa e particulada.

De acordo com Atias e de Lasa (2004), para a avaliação da constante de adsorção são realizados experimentos na presença e na ausência de catalisador sob as mesmas condições de operação, onde a variação de pressão dos sistemas é monitorada. Como pode ser visto na Figura 6.1 (a), um perfil de pressão típico para o craqueamento catalítico envolve 3 estágios:

- (i) vaporização da carga com aumento abrupto de pressão (curva entre pontos A e B),
- (ii) reação de craqueamento com aumento na pressão evidenciando a expansão volumétrica dos gases (curva entre os pontos B e C),
- (iii) evacuação dos reagentes e produtos com um decréscimo na pressão do sistema.

Na ausência de catalisador no sistema (Figura 6.1 - b) o craqueamento das moléculas é mínimo e o aumento de pressão ocorre somente em decorrência da vaporização, se mantendo constante até a evacuação do sistema. Assim, as constantes de adsorção são obtidas através da diferença de pressão obtida nos dois casos logo após a vaporização da carga (ponto B da Figura 6.1):

$$K_{ads,i} = \frac{(p_i^{sem\ cat} - p_{i,B}^{com\ cat})}{(p_{i,B}^{com\ cat} - p_{atm})} \frac{V}{m_s}$$
(6.1)

em que V é o volume do sistema e m_s , a massa de catalisador (Atias e de Lasa, 2004).



Figura 6.1: Perfis de pressão obtidos por Atias e de Lasa (2004) em experimentos (a) com catalisador e (b) sem catalisador.

Na Tabela 6.1 são mostrados os parâmetros de adsorção obtidos por Farag et al. (1994) para os lumps gasóleo e gasolina a diferentes temperaturas.

Uma vez determinadas as constantes de adsorção, a concentração das espécies na fase fluida pode ser correlacionada à sua concentração adsorvida (Equação 4.40), e esta, usada na determinação dos parâmetros de craqueamento. Farag et al. (1994) estimaram os parâmetros do modelo de 4-lumps para diferentes tipos de catalisadores. Os valores obtidos para as constantes cinéticas de craqueamento da gasolina formada foram muito próximos de zero e,

Tabela 6.1: Constantes de adsorção K_{ads} (cm^3g^{-1}).

Espécie	$T = 510 \circ C$	$T = 530 \circ C$	$T = 550 \circ C$
Gasóleo	98,73	80,14	77,91
Gasolina	50,16	37,09	$27,\!44$

por isso Farag et al. (1994) concluíram que estes podem ser negligenciados. No atual estudo, foram usadas as constantes cinéticas determinadas para o catalisador FCC10 (amostra livre de metais, níquel e vanádio). Como as energias de ativação e calores de reação não foram reportados neste estudo, foram usados os valores determinados por Juárez et al. (1997) e Han e Chung (2001b), respectivamente. Em síntese, os parâmetros cinéticos usados nas simulações estão mostrados na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Parâmetros cinéticos do modelo de 4-lumps.

Reação r	$k_r _{550^{\circ}C}(m^6 kmol^{-1} kg_{cat}^{-1} s^{-1})$	$E_r(J mol^{-1})$	$\Delta H_r(kJkg^{-1})$
$Gasóleo \rightarrow Gasolina$	20,4	57360	195
Gasóleo \rightarrow Gases leves	$7,\!8$	52750	670
$\text{Gasóleo} \rightarrow \text{Coque}$	3,0	31820	745

As constantes cinéticas, dadas na Tabela 6.2 foram avaliadas a $550^{\circ}C$ e dependem da concentração de sólidos no sistema. Para predizer esses valores a qualquer temperatura e quantidade de catalisador, o fator pré-exponencial foi isolado da equação de Arrhenius (Equação 4.34) aplicada para essas constantes, e multiplicado pela concentração local de sólidos. Assim, as constantes cinéticas são recalculadas em função da temperatura do sistema e da concentração de catalisador, como segue:

$$k_r(T,\varepsilon_s) = k_{r,550\,^{\circ}C} \times exp\left[-\frac{E_r}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{550\,^{\circ}C}\right)\right]\rho_s\varepsilon_s \tag{6.2}$$

Diferente da maioria dos modelos usados para representar a cinética de craqueamento, no modelo proposto por Farag et al. (1994), as taxas de reação são dependentes das concentrações das espécies adsorvidas no catalisador. Ou seja, na modelagem usada por eles os parâmetros cinéticos foram estimados a partir desta concentração adsorvida e não da concentração no seio da fase gasosa. A Figura 6.2 traz a relação entre a concentração adsorvida e a concentração total de gasóleo em relação à fração volumétrica de sólidos para diferentes temperaturas, de acordo com a Equação 4.42 e a Tabela 6.1.

A curva de concentração de gasóleo adsorvida cresce com o aumento da quantidade de partículas de catalisador presentes no sistema. Acima de 8% em volume de sólidos, cerca

de 90% da concentração de gasóleo se encontra adsorvida no catalisador. Pode-se observar também que a concentração adsorvida é maior a baixas temperaturas, porém variando pouco com ela.



Figura 6.2: Concentração adsorvida por concentração total em função da fração volumétrica de sólidos.

Foram então realizadas simulações unidimensionais a fim de testar o modelo cinético e os parâmetros escolhidos. Essas simulações foram realizadas no software comercial ANSYS CFX 11.0. Para representar a linha axial na qual as equações unidimensionais são resolvidas, foi necessária a criação uma malha tridimensional na forma de um paralelepípedo com 40 mde altura e 0,2 m nas demais arestas. Este contém apenas um volume de espessura e 200 volumes na direção da altura. Para o cálculo somente na direção axial, foi aplicada condição de simetria nas faces laterais do paralelepípedo.

Foi considerado nesta etapa que o gasóleo já está no estado gasoso quando entra no reator e, por isso, o escoamento é bifásico. As propriedades físicas usadas para as espécies reativas e o catalisador foram extraídas dos estudos de Martignoni e de Lasa (2001) e Landeghem et al. (1996) e estão listadas na Tabela 6.3.

Na entrada, foi considerada uma fração volumétrica de sólidos de 3%, e que ambas as fases entram no riser com a mesma velocidade de 10 m/s. Além disso, o gasóleo se encontra a uma temperatura de 500 K, enquanto que o catalisador é alimentado a 900 K. Essas condições

Espécie	Gasóleo	Gasolina	Gases leves	Coque	Catalis.
Massa específica $(kg m^{-3})$	6	1,5	0,8	1400	1400
Calor específico $(J k g^{-1} K^{-1})$	2420	2420	2420	1090	1090
Cond. térmica $(W m^{-1} K^{-1})$	0,025	0,025	0,025	0,045	0,045
Massa molecular $(kg kmol^{-1})$	400	100	50	400	-
Viscosidade $(kg m^{-1} s^{-1})$	$5,0 imes 10^{-5}$	$1,\!6 imes 10^{-5}$	$1,6 imes 10^{-5}$	$1,7 imes 10^{-5}$	$1,7 imes 10^{-5}$
Diâmetro da partícula (μm)	-	-	-	-	65

Tabela 6.3: Propriedades físicas das espécies reativas e do catalisador.

foram calculadas com base nas condições de operação de um riser industrial fornecidas em Ali et al. (1997).

Três casos foram então simulados:

- No primeiro, foi considerado que somente as espécies adsorvidas no catalisador reagem. Neste caso, as taxas de reação foram estimadas a partir da concentração adsorvida, relacionada com a concentração total pela Equação 4.42. Além disso, foi considerado que parte da massa é transferida da fase gasosa para a particulada devido à adsorção de acordo com a Equação 4.41. Este caso foi denominado heterogêneo, em referência à modelagem da cinética de craqueamento;
- No segundo caso, as taxas de reação foram estimadas como no primeiro, porém não foi considerada a variação na massa das fases devido à adsorção. Também em referência à modelagem da cinética de craqueamento, este caso foi denominado pseudo-heterogêneo;
- 3. Já no terceiro caso, a concentração total de reagente foi usada na estimativa das taxas de reação e, assim como no caso pseudo-heterogêneo também não foi considerada a variação da massa das fases devido à adsorção. Neste último caso assumiu-se que a modelagem da cinética de craqueamento não possui qualquer influência do fenômeno de adsorção das espécies reacionais no catalisador, e por isso, este foi denominado homogêneo.

É importante enfatizar que, apesar dos casos terem sido classificados como heterogêneo, pseudo-heterogêneo e homogêneo de acordo com a modelagem da adsorção na cinética de craqueamento, em todos eles os parâmetros cinéticos são estimados em função da fração de sólidos (Equação 6.2), e por isso possuem dependência com a quantidade de catalisador no sistema. Como visto na Tabela 6.1, os parâmetros de adsorção foram estimados por Farag et al. (1994) para diferentes temperaturas. Como as reações heterogêneas ocorrem nos sítios ativos do catalisador, que se encontra a altas temperaturas, foram usados nas simulações os parâmetros de adsorção obtidos à $550^{\circ}C$. Os resultados dessas simulações são mostrados a seguir.

Sabe-se que, quando as reações de craqueamento ocorrem, as moléculas grandes de hidrocarbonetos são quebradas, gerando um maior número de moléculas menores e causando, consequentemente, a expansão volumétrica da fase gasosa. Essa expansão causa o aumento da velocidade da fase gasosa e, por arraste, também da velocidade do catalisador. Ocorre, então, um decréscimo na concentração de partículas ao longo do reator.

Esse aumento na velocidade da fase gasosa e a diminuição na fração volumétrica de sólidos foram observados em todos os casos, como pode ser visto na Figura 6.3. Porém, no caso heterogêneo, em que parte do gasóleo presente na fase gasosa se encontra adsorvido na fase particulada, observa-se uma posterior diminuição no perfil de velocidade, o que leva a um aumento na fração volumétrica de sólidos.

Em um estudo numérico sobre o uso de modelos heterogêneos na representação das reações de craqueamento em risers de FCC, Martignoni e de Lasa (2001) observaram que ao incluir o fenômeno de adsorção na modelagem da dinâmica do escoamento, a velocidade do gás na saída do riser era cerca de 40% menor do que no caso em que essa influência não era considerada. Um resultado parecido foi observado nas simulações realizadas no atual estudo, onde a diferença foi de cerca de 35%.

Além disso, pode-se observar que a velocidade da fase gasosa obtida no caso homogêneo é maior do que nos casos heterogêneos. Isso acontece devido à maior conversão obtida nesse caso, já que a concentração do reagente usada na estimativa das taxas de reação é maior no caso homogêneo do que nos casos heterogêneos. Consequentemente, uma maior queda na fração volumétrica de sólidos é observada no caso homogêneo.

Já, o crescimento na curva de rendimento de gasolina, e o aumento na temperatura da fase gasosa devido à troca de calor com as partículas de catalisador, seguido de queda causada pelas reações endotérmicas de craqueamento, são mostrados na Figura 6.4. Os valores dessas variáveis obtidos na saída de um riser industrial e reportados no estudo de Ali et al. (1997) também são mostrados nesta figura.



Figura 6.3: Características fluidodinâmicas: velocidade da fase gasosa e fração volumétrica de catalisador.

Ao comparar os resultados das simulações homogênea e pseudo-heterogênea, observase que os perfis de rendimento de gasolina obedecem praticamente a mesma tendência, ou seja, a diferença entre eles, salvo na região próxima à entrada, se mantém praticamente constante. Isso acontece devido ao fato de que apenas as taxas de reação diferem entre esses casos, sendo esta, no caso homogêneo calculada a partir da concentração total dos reagentes, e no caso pseudo-heterogêneo, a partir da concentração adsorvida. Daí o rendimento obtido no caso homogêneo ser maior do que no heterogêneo. A mesma característica é observada para os perfis de temperatura.

Quando, além de incluir o efeito das reações heterogêneas nas taxas de reação, é considerada também sua influência sobre a dinâmica do escoamento através da inclusão do termo de fonte nas equações de transporte, o rendimento de gasolina aumenta, alcançando valores próximos aos obtidos na simulação homogênea. Isso acontece devido à diminuição na velocidade do gás, o que resulta em um maior tempo de residência da mistura reacional no interior do riser. Pode-se observar também que na simulação heterogênea o perfil de temperatura foi menor, se aproximando mais do dado da planta industrial.

O modelo cinético de 4-lumps, em conjunto com os parâmetros adotados, foi capaz de prever as características esperadas em um riser de FCC, usando as três abordagens (homogênea, pseudo-heterogênea e heterogênea). Foi possível observar detalhes, como a diminuição da temperatura relacionada à natureza endotérmica das reações de craqueamento e a expansão do leito causada pela quebra das moléculas grandes de hidrocarboneto. Além disso, o rendimento de gasolina obtido na saída do riser alcançou valores próximos do encontrado em um riser de uma planta industrial.

A escassez de dados experimentais obtidos em plantas industriais, dificulta a análise e definição da abordagem, dentre as apresentadas, que melhor representa o escoamento no interior de risers de FCC. Principalmente porque o uso de modelos unidimensionais sem dispersão radial, implica na consideração de mistura perfeita entre as fases, o que representa a condição ótima para que o craqueamento ocorra, propiciando altas conversões. Sabe-se, no entanto que, na realidade as fases particulada e gasosa estão misturadas de forma não uniforme. O principal objetivo deste estudo é simular risers industriais através da representação detalhada da dinâmica do escoamento presente nesses reatores. Espera-se que, em uma representação real do processo de FCC, o comportamento cinético difira do obtido nas simulações unidimensionais. Por isso, na próxima seção são apresentadas simulações tridimensionais de um riser de FCC em escala industrial.



Figura 6.4: Rendimento de gasolina e temperatura da fase gasosa.

6.2 Simulações de um riser industrial de FCC

Uma vez definido o modelo cinético a ser usado, a segunda etapa do estudo consistiu da simulação tridimensional de um riser industrial. Para isso, foi necessário determinar a configuração geométrica do reator, os modelos fluidodinâmicos a serem usados e as condições de operação do riser.

6.2.1 Configuração geométrica

Estudos sobre risers industriais de FCC encontrados na literatura, raramente fornecem dados precisos e detalhes acerca da geometria desses reatores. Foram usados então, valores de altura e diâmetro de um riser de uma planta industrial, fornecidos por Ali et al. (1997), e foi proposto o uso de entradas separadas para a alimentação da carga e do catalisador, já que esta disposição é comumente encontrada em estudos sobre leitos fluidizados circulantes. Para a saída, foi adotada configuração geométrica em curva, também comum nesses estudos. Os detalhes dessa geometria podem ser vistos na Figura 6.5. Nesta configuração, considera-se que a carga já vaporizada é injetada pela base do reator, enquanto que a entrada lateral é usada para a alimentação do catalisador.



Figura 6.5: Configuração geométrica do riser industrial simulado.

6.2.2 Modelagem da turbulência

Sabe-se que os modelos de turbulência baseados na aproximação de Boussinesq fornecem bons resultados para a maioria dos escoamentos de interesse da engenharia. Porém, para casos em que existem mudanças bruscas na taxa de deformação do fluido, essa modelagem pode não prever corretamente as características do escoamento, sendo necessária a aplicação de modelos de transporte dos tensores de Reynolds. Assim, para avaliar os efeitos da modelagem da turbulência sobre o escoamento foram realizados testes a frio, ou seja, sem troca térmica e reações, usando os modelos de turbulência k- ϵ e RSM (Seção 4.1.3).

Uma mistura de vapor d'água e gasóleo já vaporizado numa razão de 3/97 em massa foi alimentada pela base do riser a uma vazão mássica de 15 kg/s. Já as partículas de catalisador foram inseridas, juntamente com vapor d'água, pela entrada lateral a uma vazão de 160 kg/s e uma fração volumétrica de 0,40. Neste teste foi usada uma malha numérica hexaédrica contendo aproximadamente 700 mil volumes de controle. Foram simulados 10 s de escoamento transiente a um passo de tempo de $1 \times 10^{-3} s$. Os resultados apresentados a seguir são relativos aos valores médios no tempo, obtidos através do procedimento de média transiente durante os 3 últimos segundos de simulação.

Como pode ser visto na Figura 6.6 os campos médios transientes de velocidade obtidos usando os diferentes modelos de turbulência são muito similares acima da região de entrada. Já nas regiões de entrada (Figura 6.6) e saída (Figura 6.7), onde existe mudança na direção do fluxo, uma pequena diferença é observada.

Ao analisar os perfis de fração volumétrica de sólidos (Figura 6.8), uma pequena diferença também pode ser observada próximo à região de entrada, porém os campos são, em geral muito similares.

Foram então tomados os valores da velocidade da fase gasosa e da fração volumétrica de sólidos em linhas sobre o eixo x (eixo paralelo à direção da saída do riser) em diferentes alturas. Como pode ser visto na Figura 6.9, o perfil de velocidade obtido com o uso do modelo de turbulência RSM é mais assimétrico próximo à região de entrada do que aquele obtido com o uso do modelo k- ϵ . Porém, a alturas mais elevadas, quando o escoamento se torna mais desenvolvido, os perfis de velocidade de ambos os casos são mais simétricos, não havendo grande diferença entre eles, salvo na região próxima à parede, onde o escoamento costuma apresentar zonas de anisotropia. É difícil avaliar qual dos modelos melhor representa



Figura 6.6: Perfis de velocidade da fase gasosa obtidos com o uso dos modelos de turbulência (A) k- ϵ e (B) RSM.



Figura 6.7: Perfis de velocidade da fase gasosa na saída obtidos com o uso dos modelos de turbulência (A) k- ϵ e (B) RSM.

o escoamento, porém para escoamentos nos quais a anisotropia dos tensores de Reynolds é importante, o modelo de turbulência RSM oferece vantagens sobre o modelo k- ϵ , já que



Figura 6.8: Perfis de fração volumétrica de sólidos obtidos com o uso dos modelos de turbulência (A) k- ϵ e (B) RSM.

modela esses tensores usando relações constitutivas não lineares (Wilcox, 1998).

Já os perfis de fração volumétrica de sólidos obtidos com o uso dos diferentes modelos (Figura 6.10) são bastante análogos mesmo a 5 e 15 m de altura. A 25 e 32 m de altura os perfis se tornam mais achatados e pode-se notar que, em uma região bastante próxima à parede (cerca de 20 mm de distância dela) os perfis obtidos com o modelo RSM apresentam maior instabilidade.

Apesar de não ter sido observada diferença significativa no escoamento médio quando foram usados os diferentes modelos de turbulência, ao tomar os valores instantâneos das variáveis (Figura 6.11), pode-se notar que o modelo RSM é capaz de captar sinuosidades do escoamento. Como neste modelo, as equações de transporte dos tensores de Reynolds apresentam termos de convecção e difusão desses tensores, os maiores turbilhões gerados na região de entrada são propagados por longas distâncias.

Contudo, como foi visto anteriormente, ao realizar a média transiente das variáveis, os resultados obtidos com o uso dos diferentes modelos se aproximam. Como o interesse deste estudo está na obtenção de valores médios das variáveis do escoamento, optou-se nesta etapa



Figura 6.9: Velocidade da fase gasosa obtida em diferentes alturas usando os modelos $k\text{-}\epsilon$ e RSM.

pelo uso do modelo de turbulência k- ϵ (Seção 4.1.3), já que este apresenta um menor número de equações a serem resolvidas.

6.2.3 Condições de contorno

Sabe-se que a velocidade de um fluido em contato com uma parede sólida deve ser igual à velocidade da parede. Assim, para os componentes de velocidades da fase gasosa, foi aplicada a condição de não-deslizamento. Já para a velocidade da fase particulada, existem divergências acerca da melhor condição de parede a ser usada. A influência da parede sobre o escoamento de partículas é tradicionalmente determinada pelas condições de não-deslizamento ou livredeslizamento. No entanto existem casos em que nenhuma destas abordagens parece prever


Figura 6.10: Fração volumétrica de sólidos obtida em diferentes alturas usando os modelos $k\text{-}\epsilon$ e RSM.

corretamente o que ocorre fisicamente e, para esse casos é proposto o uso de modelos intermediários que levam em conta o balanço de forças entre a fase particulada e a parede.

A fim de verificar a sensibilidade dos modelos usados à condição de parede da fase particulada, para condições encontradas em risers industriais, foram realizadas simulações a frio, ou seja, sem troca térmica e reações, usando as condições de não-deslizamento e deslizamento livre. As condições e malhas usadas neste teste foram as mesmas aplicadas no teste dos modelos de turbulência (Seção 6.2.2).

A seguir são apresentados os perfis médios temporais de velocidade (Figura 6.12) e fração volumétrica (Figura 6.13) da fase particulada obtidos usando as condições de parede de não-deslizamento e deslizamento livre para esta fase. Pode-se observar que, visualmente



Figura 6.11: Perfis de velocidade instantânea da fase gasosa obtidos com o uso dos modelos de turbulência (A) k- ϵ e (B) RSM.

a diferença entre os perfis é muito pequena.

Foram então tomados os valores dessas variáveis em linhas sobre o eixo y (eixo perpendicular à direção da saída do riser) em diferentes alturas. Como pode ser visto na Figura 6.14, os perfis de velocidade da fase particulada obtidos com o uso das duas condições de parede diferem mais na região de entrada, alcançando tendências mais próximas quando o escoamento se torna mais desenvolvido. Pode-se notar que, nos perfis obtidos a 25 e 32 m, para o caso em que foi usada condição de não-deslizamento a velocidade na parede alcança valores mais baixos do que no caso em que foi usada a condição de deslizamento livre. Porém, nos volumes seguintes, esses valores quase se equiparam, indicando que a condição de parede não possui uma influência significativa sobre o escoamento para essas condições. Já os perfis de fração volumétrica de sólidos (Figura 6.15) são ainda mais próximos, mesmo nas regiões mais baixas.

A falta de dados experimentais sobre a dinâmica das fases em risers industriais de FCC, torna subjetiva a escolha da condição de parede mais adequada para a fase particulada. Porém, devido à paridade observada nos testes para estas condições, essa escolha parece não influenciar de forma significativa o escoamento. Optou-se então pelo uso da condição de não-



Figura 6.12: Perfis de velocidade da fase particulada obtidos usando condição de nãodeslizamento (A) e condição de livre-deslizamento (B).



Figura 6.13: Perfis de fração volumétrica de sólidos obtidos usando condição de nãodeslizamento (A) e condição de livre-deslizamento (B).



Figura 6.14: Velocidade da fase particulada obtida em diferentes alturas com o uso de diferentes condições de parede.

deslizamento para a velocidade da fase particulada na parede para as simulações subsequentes.

As condições de operação foram escolhidas de modo que os resultados das simulações pudessem ser comparados a dados experimentais obtidos em testes de laboratório e em risers comerciais, fornecidos na literatura (Ali et al., 1997; Derouin et al., 1997; Farag et al., 1994). Assim, foram definidos dois casos com diferentes condições de entrada (Tabela 6.4).

Como foi considerado que a carga entra no reator no estado gasoso, foi necessária a aplicação de um balanço térmico para desconsiderar o calor que seria consumido para a sua vaporização. Isso foi feito igualando-se o calor sensível fornecido pela fase particulada e o



Figura 6.15: Fração volumétrica de sólidos obtida em diferentes alturas com o uso de diferentes condições de parede.

calor latente de vaporização da carga líquida:

$$m_s \ C_{p,s} \ \Delta T_s = m_g \ \Delta H_{vap} \tag{6.3}$$

em que m_s e m_g são, respectivamente as massas das fases particulada e gasosa, $C_{p,s}$, o calor específico da fase particulada e ΔH_{vap} , a entalpia de vaporização do gasóleo. De acordo com Nayak et al. (2005), esta é igual a 400 kJ/kg. Sendo o calor específico das partículas em torno de 1 kJ/(kg K) e a razão em massa de catalisador e gasóleo igual a 7 $kg_{cat}/kg_{gasoleo}$, a variação de temperatura das partículas será de aproximadamente 60 K, e por isso, este valor foi descontado das temperaturas de entrada fornecidas na literatura.

Parâmetro	Caso 1	Caso 2
Fluxo mássico de gasóleo na alimentação $(kg m^{-2} s^{-1})$	20	40
Razão catalisador - gasóleo $(kg_{cat}/kg_{gasoleo})$	7	7
Quantidade de vapor d'água total (% em massa)	3	3
Temperatura de alimentação da carga (K)	600	500
Temperatura de entrada do catalisador (K)	900	900

Tabela 6.4: Condições operacionais usadas nas simulações.

6.2.4 Hipóteses assumidas

Por ser um processo muito complexo, a maioria dos estudos envolvendo modelagem de risers de FCC possui algum grau de simplificação. Uma hipótese muito usada é a da vaporização instantânea da carga. De acordo com Ali et al. (1997), o tempo necessário para a vaporização da carga representa cerca de 3% do tempo de residência total da mistura reativa no riser. Nesse contexto, a hipótese de vaporização instantânea também foi adotada nesta etapa do estudo, o que possibilitou o uso de modelo fluidodinâmico de duas fases (gasosa e particulada).

Foi apresentado na Seção 6.1 uma análise do modelo cinético usando três abordagens: homogênea, pseudo-heterogênea e heterogênea. A escassez de dados empíricos sobre a dinâmica do escoamento no interior de risers industriais dificulta a avaliação de qual das abordagens melhor representa o processo real. Além disso, a modelagem unidimensional usada nessa etapa não considera a distribuição das fases no interior do riser de FCC, podendo falhar na previsão do rendimento das reações catalíticas. Para que fosse possível verificar o uso de cada uma dessas abordagens na dinâmica de um reator industrial, estas foram aplicadas também nas simulações tridimensionais.

O software comercial ANSYS CFX 11.0 foi usado nas simulações. Os modelos aplicados estão apresentados na Seção 4.1. A influência do choque entre as partículas de catalisador no escoamento foi considerado através da aplicação de uma equação empírica para estimar a pressão de sólidos (Equação 4.16). Na definição do caso, foram geradas expressões para o cálculo das constantes cinéticas das reações de craqueamento e para a desativação do catalisador pela deposição de coque em sua superfície, de acordo com as Equações 6.2 e 4.35, respectivamente.

Foram realizadas simulações transientes desses casos, usando um passo de tempo de $1 \times 10^{-3} s$. O critério usado na escolha do passo de tempo, foi de que o número de Courant

fosse menor que 1. Este adimensional relaciona o passo de tempo e o tamanho dos volumes da malha, retratando a porção de fluido que atravessa aquele volume em um passo de tempo. De acordo com Dou e Song (2010), valores baixos para o número de Courant melhoram a estabilidade da simulação, diminuindo a dispersão numérica, e asseguram que os resultados das simulações sejam independentes do passo de tempo escolhido. O critério de convergência para avanço no tempo foi de que a média quadrática (RMS, do inglês *root mean square*) do valor normalizado dos resíduos fosse menor que 1×10^{-4} . As simulações foram resolvidas em 9 partições em paralelo usando processadores Intel Xeon de 3 GHz com 2 núcleos. Foram necessários cerca de 10 dias de cálculo para estimar 10 s de escoamento reativo para cada caso. Para cada uma das simulações foram calculados 7 s de escoamento (tempo suficiente para que as variáveis apresentassem um comportamento cíclico). Então, foram obtidas as médias temporais desses dados por mais 3 s.

6.2.5 Teste de independência de malha

Após a proposição da geometria do riser, dos modelos e condições a serem usados, foi realizado um teste para a determinação da malha numérica que propiciaria independência dos resultados em relação ao seu grau de refino. Foram então geradas cinco malhas hexaédricas: 370.000, 520.000, 710.000, 900.000 e 1.200.000 volumes de controle. As malhas foram criadas usado o software comercial ANSYS ICEM CFD 11.0.1. As condições de operação usadas neste teste de malhas são as do Caso 1 (Tabela 6.4) e a abordagem homogênea foi aplicada na estimativa das taxas de reação. Para analisar os erros numéricos associados às malhas, foram escolhidas duas variáveis: a fração mássica de gasolina na saída do riser e a queda de pressão do sistema. Como pode ser visto na Figura 6.16, não há diferença significativa entre as frações mássicas de gasolina obtidas nas simulações usando as diferentes malhas. Já a queda de pressão aumenta com o aumento do refino da malha, até a malha de 710.000 volumes, a partir da qual a variável se estabiliza. Assim, esta foi a malha escolhida para simular os casos propostos para esta etapa do estudo. Uma malha não uniforme foi usada para garantir a presença de volumes menores nas regiões de possíveis altos gradientes das variáveis. Alguns detalhes desta malha são expostos na Figura 6.17.



Figura 6.16: Monitoramento das variáveis para diferentes densidades de malha.



Figura 6.17: Detalhes da malha usada.

6.2.6 Resultados

Os resultados das simulações do riser industrial foram divididos em duas partes. Na primeira delas é verificada a influência das modelagens heterogênea, pseudo-heterogênea e homogênea para a cinética de craqueamento sobre a dinâmica do riser industrial. Já na segunda parte, é feita uma análise detalhada dos resultados fluidodinâmicos e a validação dos dados cinéticos para diferentes condições de operação.

Modelagens homogênea, pseudo-heterogênea e heterogênea

Uma análise do modelo cinético usando três diferentes abordagens definidas de acordo com a modelagem do fenômeno de adsorção na cinética de craqueamento, foi apresentada na Seção 6.1. Para verificar a influência de cada uma dessas abordagens sobre a dinâmica do escoamento em um reator industrial, estas foram aplicadas nas simulações tridimensionais. Foram usadas, nesta etapa as condições operacionais que definem o Caso 2 (Tabela 6.4).

Na Figura 6.18 são apresentados os valores médios da velocidade da fase gasosa em planos radiais ao longo da altura do riser, obtidos na simulação dos três casos. Assim como nas simulações unidimensionais, pode-se observar que a velocidade obtida no caso heterogêneo é menor do que a dos casos em que não foi considerada a massa transferida entre as fases gasosa e particulada (casos homogêneo e pseudo-heterogêneo).



Figura 6.18: Velocidade da fase gasosa ao longo da altura do riser.

No caso heterogêneo, parte da concentração do reagente se encontra adsorvida na fase particulada de acordo com a curva de equilíbrio dada pela Equação 4.42. Como pode ser visto na Figura 6.19, onde são mostrados os valores médios desta relação de equilíbrio em planos radiais ao longo da altura, mais de 50% da concentração total de gasóleo se encontra adsorvida na fase particulada praticamente ao longo de todo o comprimento do riser.



Figura 6.19: Fração da concentração molar de reagente adsorvida ao longo da altura do riser.

A diminuição na velocidade da fase gasosa também pode ser vista na Figura 6.20, onde são apresentados os perfis de velocidade da fase gasosa obtidos nos casos homogêneo e heterogêneo. Essa alteração no perfil de velocidade influencia também os perfis de fração volumétrica de sólidos (Figura 6.20). Ao analisar os perfis radiais dessa variável, obtidos em diferentes alturas, para os casos homogêneo e heterogêneo (Figura 6.21), nota-se que estes são qualitativamente similares. Porém, um maior acúmulo de sólidos, principalmente próximo à saída, é observado no caso heterogêneo.

Na Tabela 6.5 é feita uma comparação dos rendimentos de gasolina obtidos na saída do riser nas simulações homogênea, pseudo-heterogênea e heterogênea, com o dado fornecido por Ali et al. (1997) referentes a um reator industrial com as mesmas dimensões e operando sob as mesmas condições usadas nas simulações. Pode-se observar que o resultado obtido com o modelo homogêneo é o que melhor concorda com o valor da operação industrial, com um desvio relativo de apenas 0,2%. Já, para o caso pseudo-heterogêneo, em que somente parte do gasóleo (adsorvido) reage, o rendimento de gasolina foi bem inferior, atingindo um desvio relativo de 10% em relação ao dado da planta. Porém, no caso heterogêneo, por causa da diminuição na velocidade da fase gasosa devido à adsorção de parte do gasóleo na fase particulada, o rendimento de gasolina volta a aumentar, alcançando valores muito próximos daqueles obtidos no caso homogêneo. Neste caso, a redução da taxa de reação causada pela



Figura 6.20: Perfis de velocidade da fase gasosa e fração volumétrica da fase particulada, obtidos nos casos (A) homogêneo e (B) heterogêneo.

consideração de que somente a concentração adsorvida na fase particulada entra no cálculo das reações de craqueamento, é compensada pelo aumento no tempo de reação, consequente da diminuição da velocidade.

	Simulação	
	do Caso 2	Desvio relativo ¹ (%)
Modelo homogêneo	44,0	0,2
Modelo pseudo-heterogêneo	39,4	10,3
Modelo heterogêneo	43,0	2,1

Tabela 6.5: Rendimento de gasolina na saída do riser ($\% \ em \ massa$).

A evolução do rendimento de gasolina ao longo do comprimento do riser pode ser vista na Figura 6.22, onde são apresentados os valores médios desta variável em planos transversais em diferentes alturas, para os três casos. Também é indicado, nesta figura, o rendimento de gasolina obtido na planta industrial de Ali et al. (1997). Nota-se que, apesar da grande diferença na modelagem aplicada para os casos homogêneo e heterogêneo, os valores médios de gasolina obtidos com o uso dessas abordagens são muito próximos.

¹Em relação ao rendimento de gasolina na saída de um reator industrial (43,9%) - Ali et al. (1997).



Fração volumétrica de catalisador

Figura 6.21: Perfis de fração volumétrica de catalisador em diferentes alturas para os casos homogêneo e heterogêneo.

Apesar da modelagem heterogênea reproduzir de maneira mais próxima, os fenômenos envolvidos no craqueamento em um riser real, a abordagem usada na simulação da influência da adsorção sobre a dinâmica do escoamento não é adequada para a representação do fenômeno físico de adsorção. Como foi apresentado na Seção 4.1.4, os modelos que preveem o equilíbrio de uma mesma espécie em diferentes fases, disponíveis no software usado (ANSYS CFX), não podem ser aplicados para o caso de misturas reacionais. Para que parte da massa fosse retirada do sistema, a fim de representar sua adsorção nos sítios ativos do catalisador, foi necessária a inserção de um termo fonte de massa da fase gasosa para a particulada, nas equações de transporte. Esta abordagem pode acarretar em acúmulo das espécies na fase particulada com o decorrer do tempo, já que não respeita o equilíbrio de adsorção. O termo Δt que aparece na Equação 4.41 representa tempo de residência da mistura reacional, e visa reduzir esse acúmulo, já que compensa o avanço no tempo decorrente da integração temporal das equações. Porém, como este tempo foi estimado a partir da velocidade da fase gasosa e da sua posição espacial, este não é exato, podendo gerar erros na estimativa do equilíbrio. Como



Figura 6.22: Rendimento de gasolina ao longo da altura do riser.

os perfis médios de rendimento de gasolina são bastante similares entre os casos homogêneo e heterogêneo para o riser industrial simulado, optou-se por utilizar o modelo homogêneo nas próximas etapas deste estudo.

Análise fluidodinâmica e validação dos resultados

É feita então a seguir, uma análise fluidodinâmica mais detalhada dos resultados obtidos com a modelagem homogênea da cinética de craqueamento, e aplicando-se diferentes condições de operação, de acordo com a Tabela 6.4. Além disso, parte dos resultados foram validados com dados empíricos fornecidos em diferentes estudos.

As conversões das espécies reativas estimadas na saída do reator na simulação do Caso 1, foram comparadas a dados experimentais obtidos por Farag et al. (1994) em um micro-reator isotérmico, operando a 783 K e a uma razão catalisador-gasóleo de 6. Apesar de estarem em escalas diferentes, procurou-se manter na simulação, condições de operação similares às usadas por Farag et al. (1994) em seus experimentos. A significativa diferença observada entre os resultados simulados e experimentais (Tabela 6.6) se deve a discrepância entre as escalas comparadas, bem como à falta de informações sobre o catalisador e a carga. Mesmo assim, pode-se notar que os resultados da simulação seguem a mesma ordem de

grandeza dos dados experimentais.

	Micro-reator isotérmico	Simulação	
$(\% \ em \ massa)$	(Farag et al., 1994)	(Caso 1)	Desvio relativo (%)
Gasóleo não-convertido	30,9	26,6	-13,9
Rendimento de gasolina	49,0	$47,\!8$	-2,4
Rendimento de gases leves	14,8	18,2	23,0
Rendimento de coque	$5,\!3$	7,1	34,0

Tabela 6.6: Comparação entre os resultados simulados e dados experimentais.

Os resultados dessa simulação foram também validados através de sua comparação com dados obtidos em um riser comercial de dimensões similares às usadas nas simulações, em pontos localizados em uma linha central ao longo da altura do reator reportados por Derouin et al. (1997). As condições de operação usadas neste riser, e mostradas na Tabela 6.7, são similares àquelas usadas na simulação do Caso 1. A comparação entre os resultados da simulação e os dados experimentais, para conversão do gasóleo e rendimento de gasolina, pode ser vista na Figura 6.23. A dependência das taxas de reação com a concentração de catalisador e a temperatura do sistema, induz à formação de um pico, observado nos resultados numéricos sobre a linha central, próximo à entrada do reator, já que nesta região o acúmulo de partículas é mais pronunciado. Mesmo assim, nota-se que há uma boa concordância entre os dados.

	a , , , .	1. ~ 1	~	1 .	• 1 /		1 1	
Tabela h /·	Caracteristicas e	e condicoes de	e operação	do riser	comercial (Deroiiin e	et al l	19971
T <u>u</u> <u>b</u> <u>o</u> <u>i</u> <u>u</u> <u>b</u> <u>o</u> <u>a</u> <u>b</u> <u>o</u> <u>i</u> <u>u</u> <u>b</u> <u>o</u> <u>a</u> <u>b</u> <u>a</u>		oonarçoob a		ao inou	comoronar (Dorounn	JU ULL, 1	
			1 3			\	/	

Riser de FCC	
diâmetro interno (m)	0,7 - 1
altura (m)	≈ 30
Sólidos	
diâmetro médio (μm)	60 - 70
Fluxo mássico $(kg m^{-2} s^{-1})$	300 - 600
Gás	
velocidade média (m/s)	4 - 15

O modelo também foi verificado através da comparação dos resultados da simulação do Caso 2, tomados na saída do riser, com dados fornecidos por Ali et al. (1997), referentes a um reator industrial com 33 m de altura e 0.8 m de diâmetro, operando sob as mesmas condições usadas na simulação deste caso. Como pode ser visto na Tabela 6.8 há uma boa concordância entre os dados, principalmente para o rendimento de gasolina.

Sabe-se que durante o craqueamento, o coque formado se deposita na superfície do catalisador, alterando sua atividade e seletividade. Este efeito foi estimado neste estudo



Figura 6.23: Resultados da simulação comparados à dados de planta industrial ao longo da altura, no centro do reator.

Tabela 6.8: Comparação entre os resultados da simulação e dados de um planta industrial.

	Planta industrial	Simulação	
	(Ali et al., 1997)	do Caso 2	Desvio relativo (%)
Rendimento de gasolina (% em massa)	43,9	44,0	0,2
Rendimento de coque ($\% \ em \ massa$)	$5,\!8$	$6,\!6$	$13,\!8$
Temperatura (K)	795	780	-1,9

através do uso do parâmetro ϕ (Seção 4.1.4), que varia de 0 até 1, indicando, respectivamente nenhuma e máxima atividade do catalisador. Na Figura 6.24 são mostrados os valores médios deste parâmetro em planos transversais ao longo da altura do riser para ambos os casos. Na entrada do reator, este valor é máximo, decaindo conforme a concentração de coque aumenta. Pode-se observar que o catalisador deixa o reator com cerca de 75% de atividade. De acordo com Wilson (1997), por causa da atividade consideravelmente alta que o catalisador costuma deixar o riser, este precisa ser separado da mistura reacional o mais rápido possível, a fim de evitar reações adicionais e indesejáveis.

Foi feita também uma análise fluidodinâmica do processo. Na Figura 6.25 são apresentados valores médios em planos transversais ao longo da altura do riser, para a massa específica e a velocidade da fase gasosa, e para a fração volumétrica de sólidos, obtidos na



Figura 6.24: Atividade do catalisador ao longo da altura do riser.

simulação do Caso 2. Como já observado nas simulações unidimensionais (Seção 6.1), o craqueamento das longas cadeias de hidrocarboneto em moléculas menores, faz com que a massa específica da mistura reacional diminua. A expansão volumétrica gerada por esse evento, causa o aumento na velocidade de ambas as fases e, consequentemente, a diminuição na concentração de catalisador, fazendo com que o leito se torne mais diluído ao longo do comprimento do reator.

A região de entrada do riser é uma das partes mais complexas do reator, onde existe turbulência intensa e não-homogeneidades no fluxo. É nessa região que a carga entra em contato com as partículas quentes de catalisador e as reações de craqueamento se iniciam. Como pode ser visto na Figura 6.26, onde são mostrados perfis de fração volumétrica de sólidos em planos internos para os Casos 1 e 2, quando as partículas de catalisador entram no riser, elas deslizam pelo duto lateral até o duto principal. Ao encontrar a carga vaporizada, que entra pela base do reator, há a formação de um leito denso que precisa ser transposto pelo gás. Esse obstáculo é mais facilmente vencido no Caso 2, em que o fluxo mássico de gasóleo é maior.

Na Figura 6.27 é mostrada a distribuição de catalisador em planos transversais localizados em diferentes alturas ao longo do comprimento do reator, para os Casos 1 e 2. Em



Figura 6.25: Valores médios em planos radiais ao longo da altura do riser.

ambos os casos há uma maior concentração de partículas próximo à entrada, a uma altura de 5m da base do riser. O escoamento torna-se mais diluído e mais homogêneo conforme a fase particulada é acelerada por arraste com a mistura gasosa. Também é observado em ambos os casos, o acúmulo de partículas próximo à parede. Esse padrão, conhecido como core-annulus, é menos pronunciado quando a velocidade superficial do gás aumenta com a



Figura 6.26: Fração volumétrica de catalisador para o Caso 1 (A) e o Caso 2 (B).

expansão do leito, e este torna-se mais diluído.

Observa-se, também, um acúmulo de sólidos na região central do riser, principalmente na simulação do Caso 2. Ao desviar da barreira formada pela fase particulada, proveniente do duto de entrada lateral, a fase gasosa arrasta parte das partículas para a parede. Porém, parte delas permanece na região central do riser. Essas características do escoamento podem ser vistas na Figura 6.28, onde são apresentados os perfis de velocidade do gás e de fração volumétrica de sólidos em um plano perpendicular à entrada de catalisador, obtidos na simulação do Caso 2.

A distribuição não uniforme das fases no interior do riser, acarreta na formação de perfis radiais não uniformes também para outras variáveis do processo. Na Figura 6.29 são apresentados perfis de temperatura da fase gasosa e de fração mássica de gasolina em um plano localizado a uma altura de 7 m, obtidos na simulação do Caso 2. Pode-se observar que o rendimento é maior na região mais próxima à parede, onde há maior acúmulo de partículas e consequentemente, maior temperatura. Como as reações de craqueamento catalítico são endotérmicas e só ocorrem na presença de catalisador, essas são favorecidas nessas regiões.

Como foi exposto no Capítulo 2, grande parte dos estudos numéricos desenvolvidos até hoje sobre risers de FCC, consideram o reator se comportando como um sistema de fluxo



Figura 6.27: Perfis de fração volumétrica de catalisador em diferentes alturas.



Figura 6.28: Perfis de velocidade da fase gasosa e fração volumétrica de sólidos (Caso 2).



Figura 6.29: Perfis de temperatura da fase gasosa e de fração mássica de gasolina em um plano a 7 m de altura.

pistonado (*plug flow reactor*), onde o fluido é perfeitamente misturado na direção radial, ou aplicam modelos empíricos para prever as dispersões radiais. Contudo, foi possível observar, através dos resultados das simulações apresentadas neste capítulo, a presença de padrões não uniformes de escoamento, que não só influenciam o rendimento das reações, como também são influenciados por elas. Assim, os resultados obtidos nesta etapa do estudo ressaltaram a importância do uso de simulações tridimensionais no estudo de reatores de FCC. O uso de modelos tridimensionais possibilita uma melhor predição dos padrões de escoamento e, consequentemente, previsões mais realísticas da performance do reator. Parte dos resultados apresentados neste capítulo foram publicados na revista *Computers and Chemical Engineering* (Lopes et al., 2011a).

6.3 Implementação de modelo trifásico com vaporização da carga

Até agora, foi considerado que o gasóleo entrava no riser já vaporizado. Contudo sabe-se que sua mudança de fase não é instantânea, podendo este fenômeno influenciar significativamente o rendimento do processo. Assim, neste etapa do estudo, uma nova fase foi caracterizada para representar as gotículas líquidas de gasóleo, e um modelo para prever sua vaporização foi usado. Detalhes das simulações realizadas são apresentados a seguir.

6.3.1 Configuração geométrica

Uma simplificação adotada nas simulações apresentadas até aqui foi a da inserção da carga pela base do riser. Em unidades típicas de FCC as gotículas de gasóleo são injetadas no reator por bicos injetores de carga normalmente localizados acima da região de entrada do catalisador.

Foi então proposta inicialmente nesta etapa, uma nova geometria para o riser. Doze tubos de 1/2 polegada cada foram adicionados, formando um ângulo de 30°C com o duto principal, e dispostos em dois grupos localizados em diferentes alturas. Os detalhes dessa geometria são mostrados na Figura 6.30.



Figura 6.30: Geometria do riser industrial simulado.

Foi criada uma malha numérica similar à anterior, porém com maior refino próximo aos bicos injetores de carga. Essa malha consiste de aproximadamente 1.200.000 volumes de controle hexaédricos. Na Figura 6.31 são mostrados alguns detalhes da malha nas regiões de entrada, saída e em um corte radial ao longo do eixo axial.



Figura 6.31: Detalhes da malha numérica.

6.3.2 Definição do caso

Após a proposição da nova geometria de entrada para o riser, foi iniciada a caracterização de uma nova fase para representar as gotículas líquidas de gasóleo, e a inclusão de um modelo para prever sua vaporização. Optou-se por tratar as gotículas líquidas como uma fase dispersa usando abordagem Lagrangeana. Este método confere resultados mais precisos, já que o diâmetro, a concentração e a temperatura das gotículas são calculados individualmente ao longo do processo. Como essas gotículas são vaporizadas rapidamente, sua trajetória deixa de ser calculada assim que o gasóleo passa para a fase gasosa. Detalhes dos modelos usados para representar essa nova fase podem ser vistos na Seção 4.2. Assim que o gasóleo passa da fase líquida para a gasosa as reações de craqueamento se iniciam. Para que essa sequência de eventos pudesse ser simulada, foi necessário nesta etapa do estudo, utilizar o software comercial ANSYS FLUENT 12.0, já que o modelo para prever a vaporização das partículas discretas disponível no software ANSYS CFX (até a versão 12.0) é restrito para mudança de fase de espécies homogêneas, não podendo ser aplicado à misturas multicomponentes.

As fases gasosa e particulada continuaram sendo modeladas como contínuas de acordo com a modelagem apresentada na Seção 4.1. Contudo, os modelos disponíveis no FLUENT para o cálculo da pressão de sólidos se baseiam na teoria cinética do escoamento granular. Optou-se então pelo uso do modelo algébrico no qual essa pressão é estimada pela Equação 4.17. Além disso, passou-se a usar o modelo de turbulência RSM ao invés do k- ϵ . Como foi apresentado na Seção 6.2.2 os resultados obtidos no teste desses modelos de turbulência na simulação do escoamento gás-sólido a frio foram bastante similares e, por isso optou-se nas etapas anteriores pelo uso do modelo mais simples. Contudo, as simulações realizadas nas etapas conseguintes, além de apresentarem o fenômeno de vaporização da carga líquida (o que causa uma rápida expansão do leito), envolvem o teste de configurações de saída abruptas (que facilitam a formação de vórtices). Nesses casos, o modelo RSM é mais indicado, já que este é capaz de prever com maior precisão características do escoamento em regiões onde ocorrem mudanças bruscas nas variáveis do sistema.

Também foi considerada nesta etapa, que as fases gasosa e particulada tem velocidade nula na parede. A cinética de craqueamento foi considerada homogênea em relação à modelagem da adsorção e a desativação do catalisador foi estimada de forma análoga à mostrada nas etapas anteriores. Foi necessário porém, criar uma função externa ou UDF ("User-Defined Function") para calcular as taxas de reação em função da fração volumétrica de sólidos e da temperatura (Equação 6.2), já que o software FLUENT não possui o ambiente para criação e edição de funções para serem usadas como parâmetros de entrada, presente no CFX. A UDF foi criada através da adequação de um modelo pré-existente que pode ser encontrado em ANSYS FLUENT 12.0 - UDF Manual (2009), e pode ser vista na Figura 6.32.

As condições de entrada aplicadas são similares às usadas na simulação do Caso 2 (Seção 6.2), porém o balanço térmico usado anteriormente na determinação das temperaturas de entrada (Equação 6.3) não foi necessário, já que a vaporização da carga está sendo modelada. Por isso foi usada uma temperatura maior para a entrada do catalisador, dada por Ali et al. (1997). Essas condições estão apresentadas na Tabela 6.9. Cerca de 7%, em massa, do total de vapor d'água é alimentado pela entrada lateral, juntamente com o catalisador. O restante é injetado pela base do reator para auxiliar na fluidização do leito. Os doze tubos de 1/2 polegada são usados para a alimentação do gasóleo líquido na forma de gotículas uniformes com diâmetro inicial de 100 μm . As propriedades físicas das espécies envolvidas nas reações de craqueamento e do catalisador usadas nas simulações são as mesmas usadas nas etapas anteriores, e estão mostrados na Tabela 6.3.

Tabela 6.9: Condições de operação usadas nas simulações.

Fluxo mássico de gasóleo na alimentação $(kg m^{-2} s^{-1})$	40
Razão catalisador-gasóleo $(kg_{cat}/kg_{gasoleo})$	7
Vapor de fluidização (% em massa)	7
Temperatura de alimentação da carga (K)	500
Temperatura de entrada do catalisador (K)	960
Diâmetro das gotículas líquidas (μm)	100

```
/****
.
UDF para o cálculo das taxa das reações de craqueamento
#include "udf.h"
DEFINE_VR_RATE(reacrate,c,t,r,wk,yk,rate,rr_t)
        Thread *pt, *pm, *ps ;
pt = THREAD_SUPER_THREAD(t); /* */
pm = THREAD_SUB_THREAD(pt, 0); /* pm = fase gasosa, primaria */
ps = THREAD_SUB_THREAD(pt, 1); /* ps = fase particulada, secundaria */
         real ci, prod, cdc, phi, qav;
         int i;
/* Calculate Arrhenius reaction rate */
         prod = 1.;
         phi = 1.;
        cdc = 8633; /* [kg/kmol] */
Índices dos lumps:
0
   coque
    gases leves
    ğasolina
    gasoleo
4
    vapor d'agua
/* Função de atividade do catalisador: */
         qav = (C_R(c,pm) * yk[0] / (wk[0] +SMALL)) / (C_R(c,ps) * C_VOF(c,ps) +SMALL);
         phi = exp(-cdc * qav);
/* Determinação das taxas de reação: */
         ci = C_R(c,pm) * yk[3] / wk[3];
         prod = pow(ci, 2);
         *rate = r->A * exp( - r->E / (UNIVERSAL_GAS_CONSTANT * C_T(c,pm) +SMALL)) *
                  C_R(c,ps) * C_VOF(c,ps) * phi * prod;
         *rr_t = *rate;
}
```

Figura 6.32: UDF usada na determinação das taxas de reação.

Para que se pudesse analisar, por comparação, a importância da inclusão de uma terceira fase no processo, foi também realizada uma simulação do escoamento gás-sólido, sem gotículas líquidas, considerando que o gasóleo entra no interior do reator já vaporizado, e usando para isso as mesmas condições e modelos aplicados na simulação do escoamento trifásico.

As simulações foram resolvidas em 16 partições em paralelo usando processadores Intel Xeon de 3 GHz com 4 núcleos. O passo de tempo usado foi de $1 \times 10^{-3} s$. Foi necessário cerca de um dia de cálculo para predizer cada segundo de escoamento reativo para cada um dos casos. Os resultados apresentados a seguir foram obtidos através da simulação transiente

dos casos. Para cada uma das simulações foram calculados, inicialmente 2s de escoamento bifásico, onde estavam presentes apenas o vapor inerte e as partículas catalisador. Iniciou-se então, a injeção da carga, e foram simulados mais 8s de escoamento. Após isso, foram obtidas as médias temporais desses dados por mais 5s.

6.3.3 Resultados

O movimento das gotículas líquidas de gasóleo pode ser observado na Figura 6.33, na qual são mostradas as posições instantâneas das partículas discretas ao longo do tempo a partir do momento em que estas começam a ser injetadas no riser, quando o escoamento gás-sólido já está estabelecido. Nem todas as gotículas são vaporizadas imediatamente; parte delas chega a ultrapassar 10 m de altura a partir da base do riser.

Na Figura 6.34 são mostrados a variação do diâmetro das gotículas e o seu tempo de residência 10 s após o início da injeção. Observou-se que neste instante, a completa vaporização do líquido acontece a uma altura de aproximadamente 9 m.

O tempo de residência máximo das gotículas antes de serem completamente vaporizadas foi monitorado ao longo do tempo. Como pode ser visto na Figura 6.35, o valor máximo observado foi de 0,18 s, obtido 1,25 s após o início da injeção da carga. Após isso, esse tempo cai, atingindo um valor médio de 0,12 s. De acordo com Gao et al. (2001), em risers de unidades típicas de FCC, a vaporização completa da carga é concluída em até 0,2 s, o que mostra que o modelo usado nas simulações é apropriado para descrever o fenômeno de vaporização. O número de gotículas líquidas presentes no sistema acompanha a mesma tendência do tempo de residência máximo, como pode ser visto na Figura 6.36. Este número atinge seu valor máximo cerca de 2 s após o início da injeção de carga no reator, estabilizando em torno de 120 mil gotículas.

Na Figura 6.37 são apresentados os valores médios para as frações mássicas das espécies gasóleo e gasolina em planos transversais distribuídos ao longo da altura do riser. As gotículas de gasóleo são injetadas no reator a uma altura aproximada de 3 m a partir da base. Pode-se observar que a partir dessa altura a fração mássica de gasóleo (na fase gasosa) começam a aumentar, indicando a mudança de fase dessa espécie da fase líquida para a fase gasosa. Assim que o gasóleo começa a ser vaporizado o craqueamento se inicia e, por isso gasolina já é formada mesmo sem a completa vaporização da carga. Essa dinâmica do processo também



Figura 6.33: Movimento das gotículas de gasóleo - Caso 1.

pode ser vista na Figura 6.38, onde são mostradas as frações mássicas de gasóleo e gasolina em planos longitudinais próximos à região de injeção da carga.

Pode-se observar também (Figura 6.39) uma queda brusca na temperatura logo que o gasóleo é inserido no riser. Essa diminuição na temperatura ocorre devido à mistura do gasóleo líquido (a uma temperatura de 500 K) com o vapor inerte já aquecido pelas partículas quentes de catalisador, juntamente com o início do processo de vaporização e das reações endotérmicas de craqueamento.

Alguns dos resultados obtidos na saída do riser, na simulação dos casos bifásico e trifásico foram comparados com os dados de uma planta industrial reportados por Ali et al. (1997), como pode ser visto na Tabela 6.10.



Figura 6.34: Variação do diâmetro e do tempo de residência das gotículas.



Figura 6.35: Tempo máximo de residência das gotículas ao longo do tempo.

Ao comparar o resultado do caso em que a vaporização do gasóleo foi modelada com aquele em que foi considerado que o gasóleo entra no reator já vaporizado, pode-se perce-



Figura 6.36: Número de gotículas ao longo do tempo.



Figura 6.37: Frações mássicas de gasóleo e gasolina.

ber que o rendimento das espécies é mais baixo no primeiro caso. Isso acontece devido ao menor tempo para que as reações ocorram neste caso, já que essas se iniciam somente após a vaporização do gasóleo. Como foi visto, as gotículas de gasóleo levam, em média 0.12 s



Figura 6.38: Frações mássicas de gasóleo e gasolina na região de injeção de carga.



Figura 6.39: Temperatura da fase gasosa na região de injeção de carga.

para serem completamente vaporizadas. Apesar de em valor absoluto, esse tempo parecer pequeno, ele representa cerca de 4% do tempo de residência das espécies reativas dentro do reator, justificando a diferença na conversão catalítica.

Apesar da conversão das espécies químicas estimada na simulação em que foi considerada hipótese de vaporização instantânea da carga, ser mais próxima da obtida em um

	Planta	Simulação trifásica	Simulação bifásica
Rendimento de Gasolina (% <i>em massa</i>)	$43,\!9$	39,4	41,7
Rendimento de Coque ($\% \ em \ massa$)	5,8	$_{6,0}$	6,2
Temperatura (K)	795	771	783

Tabela 6.10: Resultados simulados e dados de uma planta industrial (Ali et al., 1997).

riser industrial com as mesmas dimensões simuladas, não é possível concluir que este caso represente melhor o processo real, uma vez que esta hipótese desconsidera um importante fenômeno: a vaporização. Propriedades da carga e do catalisador, bem como detalhes da geometria do riser industrial de Ali et al. (1997) não são conhecidos. Essas características podem influenciar drasticamente as conversões das espécies, justificando a diferença entre os resultados do modelo e os obtidos no reator industrial.

Alguns dos resultados obtidos nesta etapa do estudo foram publicados no *Boletim Técnico da Petrobras* (Lopes et al., 2011b).

6.4 Configurações de saída do riser

Sabe-se que a geometria do riser possui forte influência sobre os padrões de escoamento, podendo alterar o rendimento do processo de FCC. A fim de avaliar esta influência, diferentes configurações de saída para o reator foram sugeridas. Foram propostas 4 diferentes configurações (Figura 6.40), baseadas em geometrias encontradas na literatura em estudos de leitos fluidizados circulantes a frio. Essas configurações podem ser classificadas em dois grupos principais: as "saídas abruptas", onde ocorre mudança brusca na direção do fluxo, e as "saídas suaves", nas quais o escoamento muda de direção seguindo um fluxo natural, sem alterações repentinas.

A configuração das entradas, condições de operação, propriedades das espécies, parâmetros cinéticos e modelos usados nas simulações realizadas nesta etapa do estudo, foram os mesmos aplicados nas simulações trifásicas apresentadas na Seção 6.3.

Foram simulados inicialmente 5 casos, variando-se a configuração geométrica do riser (Figura 6.40), de acordo com a Tabela 6.11.

Para avaliar quantitativamente a influência das diferentes saídas sobre o escoamento



Figura 6.40: Configurações de saída usadas na simulação do riser.

Caso	$Configuração^2$	$He(m)^2$
1	А	-
2	В	-
3	\mathbf{C}	-
4	D	0
5	D	$0,\!8$

Tabela 6.11: Definição dos casos simulados.

no interior do riser, foram utilizados os parâmetros definidos por Van der Meer et al. (2000) e Schut et al. (2000). Estes estão apresentados na Tabela 6.12.

Na Tabela 6.13 é apresentado o valor do parâmetro H_{bf} obtido para cada um dos casos. Pode-se notar que nos Casos 1 e 2 o valor de H_{bf} é igual a zero, o que significa que não há fluxo reverso de partículas. Este resultado ajuda a caracterizar as configurações geométricas usadas nestes casos como "suaves", já que estas não impõe restrições à passagem das partículas de catalisador. Apesar da geometria usada no Caso 2 apresentar descontinuidades nas curvaturas de saída, essa configuração é a que mais se aproxima da saída usada na simulação do Caso 1, com superfícies curvas em todos os pontos. Uma pequena modificação nesta geometria, como a usada na simulação do Caso 3, em que a curvatura interna da saída possui um ângulo reto, fez com que houvesse algum refluxo de partículas ($H_{bf} = 0,036$). Ao usar a geometria com altura projetada He igual a 0,8 m, o refluxo de partículas foi máximo. Neste caso, as partículas em contracorrente com o fluxo principal percorreram uma distância de 9,75 m,

 $^{^{2}}$ De acordo com a Figura 6.40.

Parâmetro	Definição
H_{bf}	distância a partir do topo do reator percorrida pela fase particulada em contracorrente com o sentido principal do fluxo, dividida pela altura total do riser.
k_a	fração da área da seção transversal do riser em que há fluxo descendente de partículas.
k_a^*	parâmetro que mede a assimetria de ka. É definido pela diferença entre a fração da área da seção transversal com velocidade negativa de partículas localizada do lado positivo do eixo x e a localizada do lado negativo do mesmo eixo.
δ	espessura do filme de fluxo descendente de partículas, dada por $D(1 - \sqrt{1 - k_a})/2$ (Schut et al., 2000).

Tabela 6.12: Parâmetros usados para analisar a influência das saídas no escoamento.

correspondente a cerca de 28% do comprimento total do riser.

Tabela 6.13: Valores de H_{bf} obtidos para cada caso.

Caso	H_{bf}
1	0,000
2	0,000
3	0,036
4	$0,\!117$
5	0,279

Na Figura 6.41 são mostrados tanto a direção do fluxo de partículas, através da representação vetorial da velocidade, quanto a sua intensidade para cada caso. Pode-se notar que nos Casos 1 e 2 não há recirculação de partículas na região de saída, o que justifica o valor nulo para o parâmetro H_{bf} . Observa-se que a curvatura interna em ângulo reto encontrada nas geometrias usadas nos Casos 3 e 4 causa a formação de uma região de recirculação localizada logo após a curva. A formação de uma segunda região de recirculação pode ser observada nos Casos 4 e 5, nos quais as geometrias usadas apresentam um patamar reto no topo do reator. Quanto maior a recirculação de partículas, mais intensa é a restrição ao fluxo, causando um aumento em sua velocidade na região de fluxo direto.

Harris et al. (2003b) descreveram um mecanismo físico para ajudar a explicar o movimento das partículas nas saídas abruptas de risers, através de um balanço entre a aceleração centrípeta da partícula e a aceleração da gravidade. Nas regiões onde há desaceleração das



Figura 6.41: Velocidade da fase sólida.

partículas sólidas devido aos acidentes geométricos da saída, a aceleração da gravidade se sobrepõe à aceleração centrípeta, fazendo com que estas mudem sua trajetória e favorecendo a formação das zonas de recirculação observadas nessas regiões.

Na Figura 6.42 são apresentados os perfis de fração volumétrica de partículas em um plano central, onde pode-se observar um maior acúmulo nas paredes, naqueles casos em que a recirculação foi mais acentuada. Como a massa específica das partículas é muito maior que a da mistura gasosa (cerca de 10 vezes), a inércia da fase particulada também é maior, o que faz com que essas sejam facilmente separadas da corrente gasosa próximo à saída, mesmo para saídas consideradas suaves. Em geral, as saídas classificadas como abruptas criam ainda uma resistência extra, levando a um aumento na concentração dessa fase.

O padrão core-anulus também foi observado nessas simulações. Como pode ser visto na Figura 6.43, onde são mostradas as frações volumétricas de sólido em planos transversais localizados em diferentes alturas para os Casos 1 e 5, esse padrão é similar para ambos os casos a uma altura de 20 m. Porém, quando se aproxima da saída, a uma altura de 32 m, o refluxo observado na saída abrupta faz com que a concentração de partículas na região da parede seja maior neste caso. Também pode-se verificar nesta figura que o acúmulo de partículas antes observado na região central desses planos transversais (Figura 6.27) nos casos em que a carga era alimentada pela base do riser (Seção 6.2), não é mais encontrado. Ao ser alimentada pelos bicos inclinados localizados acima da região de entrada do catalisador, a carga é direcionada para essa região central, fazendo com que as partículas de catalisador



Figura 6.42: Acúmulo de partículas nas saídas.

se acumulem ainda mais na região da parede.

Os valores médios da fração volumétrica de sólido em planos transversais localizados ao longo da altura do riser foram estimados para os Casos 1, 3, 4 e 5 e estão apresentados na Figura 6.44. Para todas as simulações, a fração volumétrica de sólido inicialmente cai devido à expansão do leito causada pelas reações de craqueamento. O perfil permanece decrescente nos casos em que o riser possui saída suave, mas muda abruptamente sua tendência nos risers com saídas abruptas, criando um perfil descrito por Harris et al. (2003b) como formato C (ou *C-shape*), e é tão mais acentuado quanto maior for a taxa de refluxo encontrada.

A recirculação de partículas observada nas saídas abruptas faz com que o tempo de residência dos sólidos no interior do reator aumente. Como a fase particulada é tratada, neste estudo, como um fluido contínuo (usando abordagem Euleriana) não é possível estimar o tempo exato de residência de cada partícula dentro do sistema. Foi então utilizada uma aproximação para estimar esse tempo, através da definição de uma nova propriedade para a fase particulada na forma de um escalar (Ψ). Com isso, uma nova equação de transporte, contendo um termo transiente, termos convectivos e difusivos e um termo fonte aparece para



Figura 6.43: Padrão core-anulus em planos transversais.

o seu cálculo:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_s\rho_s\Psi) + \nabla\cdot(\varepsilon_s\rho_s\mathbf{u}_s\Psi) = \nabla\cdot(\varepsilon_s\Gamma^{\Psi}\nabla\Psi) + S^{\Psi}$$
(6.4)

em que Γ^{Ψ} é a difusividade de Ψ e S^{Ψ} , seu termo fonte.

Ao usar um valor muito baixo para a difusividade dessa nova propriedade, os termos difusivos se tornam desprezíveis, e o escalar somente se propaga convectivamente com o movimento das partículas. O termo fonte foi então definido como $\varepsilon_s \rho_s$, através da implementação de uma UDF (como pode ser visto na Figura 6.45). Assim, para cada passo de tempo, este valor era acrescido ao cálculo do escalar. Dessa forma, assumindo que essa nova propriedade é igual a zero na entrada, cria-se uma função cumulativa que se propaga com o tempo e com o movimento da fase particulada, tornando possível o cálculo aproximado do tempo de residência das partículas de catalisador.

Na Figura 6.46 são mostradas essas estimativas para o tempo de residência nas saídas do riser, para os Casos 1 e 5. Pode-se observar que o tempo de residência máximo



Figura 6.44: Média da fração volumétrica de sólidos em planos transversais ao longo da altura.

obtido na saída abrupta é 0,4 s maior que o obtido na simulação do riser com a saída suave, representando um aumento de cerca de 12%.

Ao analisar o rendimento de gasolina obtido na saída do riser para casa um dos casos (Figura 6.47) nota-se um aumento no seu valor conforme as resistências ao fluxo se tornam mais intensas. Esse aumento pode chegar a quase 10% ao comparar os rendimentos obtidos nos Casos 1 e 5. Nota-se, também, que há um aumento significativo no rendimento de gasolina na transição entre os Casos 3 e 4, quando a geometria passa a apresentar uma curvatura externa descontínua, em um ângulo de 90°C.

A recirculação de partículas pode ser uma característica indesejável para reações rápidas de craqueamento, já que pode acarretar na quebra de produtos de interesse já formados. Apesar das configurações de saída abruptas em T (configuração D, Figura 6.40), do tipo usado na simulação do Caso 5, apresentarem forte recirculação de partículas, estas são as mais encontradas em unidades industriais de FCC. Por causa do maior desgaste por atrito observado em risers com saídas suaves, estas são evitadas, já que necessitam de mais manutenção. Ao comparar os resultados para o rendimento de gasolina nas saídas dos risers com o dado de um riser comercial (Tabela 6.8), nota-se que o melhor resultado foi obtido na simulação do Caso 5, em que foi usada a geometria de saída do tipo mais encontrado em
```
UDF para o cálculo dos tempo de residência (caso multifásico)
    *****/
#include "udf.h"
* UDF to compute fluid residence time
* by William Wangard, Ph.D.
 Fluent, Inc.
 (modificada para caso multifásico)
*/
/*
* This UDF requires at least 1 UDS to be defined
* At inlet, define UDS (value) = 0
* UDS will have units of time and represent approximate residence time
 of fluid in domain
* Diffusivity of scalar should be small to reduce diffusion i.e. 1E-5
*/
DEFINE SOURCE (rt source, c, t, dS, eqn)
/* retorna a parte constante do termo fonte; dS = parte linear */
  dS[eqn] = 0.0;
/* caso monofasico: */
/* return C_R(c,t); */
/* caso multifasico: */
  return C R(c,t) *C VOF(c,t);
3
```

Figura 6.45: UDF usada na estimativa do tempo de residência das partículas.

risers industriais de FCC.

Como foi visto até aqui, as geometrias usadas nas simulações dos Casos 1, 2 e 3 (configurações A, B e C da Figura 6.40) apresentaram fluxo reverso de sólidos nulo ou muito pequeno e por isso, podem ser caracterizadas como "saídas suaves" para as condições de operação e cargas usadas nestes casos. Já nos casos em que foram usadas as configurações do tipo D, a recirculação de sólidos foi significativa, chegando a influenciar o escoamento em regiões abaixo da metade da altura do riser, e por isso, estas podem ser chamadas de "saídas abruptas". Para avaliar até que ponto a configuração de saída do tipo D aumentaria o refluxo de sólidos, foram propostas as simulações de mais quatro casos, nos quais a altura projetada He (Figura 6.40) era igual a 0,2, 0,4, 0,6 e 1,0 m.



Figura 6.46: Tempo de residência dos sólidos na saídas (Casos 1 e 5).



Figura 6.47: Rendimentos de gasolina obtidos na saída do riser.

A fração da altura do riser percorrida por partículas sólidas em contracorrente com o fluxo principal, representada pelo parâmetro H_{bf} , foi estimada para cada um dos casos em que foi usada a configuração do tipo D com diferentes alturas projetadas He, como pode ser visto na Figura 6.48. Nota-se que ao aumentar o valor de He, há um aumento brusco no valor de H_{bf} , que atinge seu máximo em He = 0.4 m, onde o fluxo descendente de partículas foi detectado mesmo em regiões afastadas da saída, a uma distância correspondente a cerca de 35% do comprimento do riser. Acima de 0,4 m observa-se que o valor de H_{bf} diminui até quase estabilizar para a configuração com He = 1,0 m.



Figura 6.48: Parâmetro H_{bf} obtido para configurações com diferentes alturas projetadas.

Os parâmetros k_a e k_a^* (Tabela 6.12), que representam respectivamente, a fração da área da seção transversal do riser em que há fluxo descendente de sólidos e a assimetria desse fluxo, também foram estimados para cada um desses casos. Estes são apresentados na Figura 6.49 em função da altura do riser. O aumento na fração da área da seção transversal ocupada por fluxo descendente de partículas ao longo da altura do reator já era esperado, uma vez que, como foi visto na Figura 6.44, há acúmulo de partículas no topo do riser quando saídas abruptas são usadas, aumentando sua recirculação. Também pode ser visto aqui, que a configuração com He = 0.4 m faz com que um refluxo significativo de partículas fosse encontrado mesmo abaixo de 24 m de altura. Novamente, nota-se que acima de 0.4 m, a influência de He sobre o escoamento tende a diminuir, estabilizando em torno de He = 0.8 m.

Já a análise dos valores obtidos para k_a^* nestes casos mostra que o refluxo encontrado para He = 0.4 m, além de ser mais expressivo (maiores valores de k_a), também é mais assimétrico em regiões mais afastadas da saída. O deslocamento do parâmetro k_a para o lado contrário à saída do riser (parte negativa do eixo x), observado acima de 32 m de altura em todos os casos, justifica-se pela maior recirculação de partículas observada ali para este tipo de configuração, conforme mostrado na Figura 6.41.



Figura 6.49: Parâmetros $k_a \in k_a^*$ estimados para os risers com diferentes alturas projetadas.

Os valores calculados para a espessura do filme de fluxo descendente de partículas, δ , são mostrados, ao longo da altura do riser, na Figura 6.50. Pode-se observar que a camada de sólidos em contracorrente com o sentido principal do fluxo é maior logo abaixo do início da curvatura de saída (a 33,4 m), e diminui conforme se afasta deste local. Por causa do alto refluxo observado na geometria com He = 0,4 m, a espessura do filme também é maior neste

caso.



Figura 6.50: Espessura do filme descendente de sólidos.

Como pode ser visto na Figura 6.51, os casos em que houve maior recirculação das partículas de catalisador resultaram em melhores rendimentos de gasolina. O aumento do tempo de residência do catalisador no sistema pode, até certo ponto, favorecer as reações de craqueamento, já que este costuma sair do reator ainda com alguma atividade. Contudo, o aumento no tempo de reação ocasionado pelas regiões de recirculação, pode acarretar no craqueamento de produtos de interesse já formados, degenerando a gasolina, por exemplo.

O modelo cinético usado neste estudo não prevê o craqueamento da gasolina formada, já que, para as condições usadas na determinação de seus parâmetros, este foi considerado desprezível por Farag et al. (1994). Por causa disso, o rendimento de gasolina obtido com o uso deste modelo nunca será decrescente, estabilizando em um valor máximo assim que a temperatura do sistema for muito baixa ou houver a completa desativação do catalisador.

Mesmo assim, apesar desta limitação do modelo cinético usado, foi possível nesta etapa do estudo, verificar como diferentes configurações geométricas de saída podem ocasionar padrões distintos de escoamento, influenciando significativamente o processo de craqueamento.

Parte dos resultados obtidos nesta etapa do estudo foram publicados na revista *Che*mical Engineering Transaction (Lopes et al., 2011c).



Figura 6.51: Rendimento de gasolina na saída do riser.

Foram apresentadas neste capítulo, as etapas de desenvolvimento deste estudo, que teve como objetivo simular risers industriais de FCC utilizando modelos que fossem capazes de representar boa parte dos fenômenos presentes neste complexo processo.

Como foi mostrado, a etapa inicial consistiu da análise do modelo cinético, onde foram usadas diferentes abordagens na modelagem da cinética de craqueamento a fim de avaliar a influência da adsorção das espécies no catalisador sobre as taxas de craqueamento. Esses modelos foram testados então em simulações tridimensionais, tornando possível verificar o uso das diferentes modelagens da cinética de craqueamento sobre o rendimento do processo e sobre a dinâmica do escoamento em risers industriais. A inclusão de termos fonte para representar o fenômeno de adsorção das espécies reativas nos sítios ativos do catalisador, por exemplo, alterou a dinâmica do escoamento de forma significativa, fazendo com que o rendimento de gasolina fosse 9% maior do que no caso em que estes termos não foram usados. Além disso, foi ressaltada a importância do uso de modelos tridimensionais na simulação do processo de FCC.

Uma nova fase foi então caracterizada para representar as gotículas líquidas de carga e foi prevista sua vaporização. Uma vez estabelecidos os modelos e validados os resultados numéricos, foi realizado um estudo de diferentes configurações geométricas para o riser, com a finalidade de avaliar sua influência sobre o escoamento e, consequentemente sobre o rendimento das reações de craqueamento.

A Tabela 6.14 traz um resumo de algumas das simulações realizadas usando abordagem homogênea (sem influência da adsorção) para a cinética de craqueamento, onde é possível ver a evolução dos casos estudados, e os resultados obtidos para os rendimentos de gasolina e coque, e para a temperatura da fase gasosa na saída do reator. Os parâmetros destacados nesta tabela ressaltam a principal diferença entre cada caso consecutivo.

Tabela 6.14: Resumo das simulações realizadas neste estudo usando modelo cinético homogêneo.

Vaporização	# fases	Alimentação da carga	$Saída^3$	Gasolina (% em massa)	Resultados Coque (% em massa)	Temp. (K)
instantânea	2	base	А		6,6	780
instantânea	2	bicos	А	41,7	6,2	783
modelada	3	bicos	А	39,4	6,0	771
modelada	3	bicos	D^4	43,2	6,4	769

Com essas simulações foi possível verificar, por exemplo, que o uso de uma configuração de entrada mais próxima daquela usada em unidades industriais, onde a carga é inserida no reator acima da entrada de catalisador, por bicos injetores, resultou em um menor rendimento de gasolina. Ao ser alimentado pela base, o gasóleo já vaporizado entra em contato direto com a grande massa de catalisador que se forma próximo à entrada, fazendo com que as taxas de craqueamento, que são dependentes da fração volumétrica de sólidos, sejam elevadas. Quando se passa a alimentar a carga acima da entrada de catalisador, essa encontra uma região mais diluída de catalisador, o que faz com que as taxas de reação sejam menores. Apesar disso, esta configuração conferiu ao escoamento padrões mais próximos dos encontrados em reatores reais, sem acúmulo de sólidos na região central do riser.

A inserção de uma nova fase para representar as gotículas de gasóleo e a aplicação de um modelo para sua vaporização fez com que o rendimento de gasolina diminuísse ainda

³De acordo com a Figura 6.40.

 $^{^{4}}Com He = 0.4 m.$

mais. Porém, ao usar configurações abruptas para a saída do reator, onde foi observada uma forte recirculação de partículas, esse rendimento voltou a aumentar.

Em geral, as simulações onde foram empregados os modelos e configurações mais próximas da realidade de uma unidade típica de FCC, propiciaram boas representações tanto do escoamento quanto da cinética de craqueamento no interior desses reatores.

Capítulo 7

Conclusões

O objetivo desta tese foi estudar a dinâmica do escoamento e sua influência sobre as reações de craqueamento no interior de risers de FCC. Para isso foi proposto o uso de modelos capazes de representar detalhadamente os mecanismos envolvidos neste processo.

Fenômenos, como a adsorção das espécies reativas nos sítios ativos do catalisador e a vaporização da carga líquida foram estudados, sendo possível avaliar sua influência sobre a dinâmica do escoamento e, consequentemente sobre o rendimento das reações de craqueamento. Foi mostrada também, a importância do uso de modelos tridimensionais na simulação de risers de FCC, já que estes possibilitam uma análise detalhada do escoamento e, além disso, permitem o estudo da sensibilidade das variáveis do escoamento ao uso de diferentes configurações geométricas para o reator.

Apesar das reações catalíticas só ocorrerem se as moléculas de reagente estiverem adsorvidas nos sítios ativos do catalisador, a maior parte dos estudos encontrados na literatura não considera esse fenômeno. Uma das contribuições desta tese foi a implementação da cinética heterogênea de craqueamento em risers industriais, onde foi considerado o efeito da adsorção sobre as reações e sobre a dinâmica do escoamento. A fim de avaliar a importância do uso desta abordagem, foram testadas três diferentes modelagens onde foi variado o grau de influência do fenômeno de adsorção sobre o processo. Apesar das constantes de craqueamento serem dependentes da massa de catalisador no sistema (o que implica que, na ausência de catalisador não haverá reação) em todos os casos, no caso heterogêneo as reações catalíticas são representadas de forma mais realística. Além de considerar o fenômeno de adsorção na estimativa das taxas de reação, este caso também leva em conta sua influência sobre o escoamento, através da inserção de termos para representar a massa transferida entre as fases nas equações de transporte.

Outra proposta desta tese, foi o estudo da vaporização da carga líquida de gasóleo em um riser industrial. Ao modelar essas gotículas como partículas discretas, foi possível observar detalhes do processo de vaporização, como a diminuição do tamanho das gotículas e seu tempo de residência no riser. Além disso, a geometria proposta nesta etapa para alimentação da carga na forma de bicos injetores localizados acima da região de entrada de catalisador, gerou uma distribuição de fases mais próxima das relatadas na literatura, com um padrão core-anulus bem definido.

O modelo tridimensional e trifásico proposto, foi então aplicado em um teste de sensibilidade das variáveis do escoamento ao uso de diferentes configurações de saída para o riser. Pequenas modificações na geometria do reator tiveram forte influência sobre os padrões de escoamento e, consequentemente sobre rendimento do processo. Foi possível então, determinar as configurações de saída que propiciaram maiores rendimentos do produto de interesse, que neste caso é a gasolina.

É importante enfatizar que a simulação computacional requer informações detalhadas sobre a carga e o catalisador, bem como sobre o projeto do reator. Essas informações raramente são encontradas em publicações sobre estudos experimentais de reatores industriais, sendo necessária a adoção de hipóteses para tornar possível a simulação desses casos. Mesmo assim, os modelos usados, bem como as características escolhidas para representar os materiais, conferiram resultados muito próximos dos dados industriais obtidos sob condições de operação análogas às aplicadas nas simulações.

Assim, os resultados fluidodinâmicos obtidos neste estudo ressaltam a importância da aplicação de modelos que representem com fidelidade os complexos fenômenos presentes no riser, já que estes influenciam consideravelmente as reações. Em geral, a modelagem apresentada se mostrou útil na otimização e auxiliar na operação de risers de FCC.

Sugestões para trabalhos futuros

Como foi apresentado, o modelo cinético heterogêneo aplicado neste estudo é um modelo aproximado, já que, por limitações do software usado, não prevê o equilíbrio de uma mesma espécie nas diferentes fases, podendo gerar acúmulo na fase particulada.Visto o grande impacto causado pela consideração da cinética heterogênea sobre o escoamento, sugere-se a aplicação de subrotinas que prevejam corretamente o equilíbrio de adsorção.

Além disso, no processo de FCC estão presentes centenas de compostos interagindo entre si através de uma complexa rede cinética. A abordagem mais usada para representar de forma simplificada as reações de craqueamento, é baseada no conceito de lumps. Por trabalhar com matérias primas fósseis, a indústria do refino do petróleo tem que lidar com o desafio de processar cargas com composições variadas. Para uma representação mais precisa das reações de craqueamento, é necessária uma descrição detalhada da carga, o que implica no uso de modelos cinéticos mais complexos. Estudos envolvendo modelos mais completos, mas ainda usando a abordagem de lumps, estão sendo desenvolvidos no mesmo grupo de pesquisas, no Laboratório de Pesquisa em Processos Químicos e Gestão Empresarial. Sugerese como trabalho futuro, a aplicação de redes cinéticas mais complexas para prever não só o craqueamento catalítico, como também reações paralelas, em reatores industriais de FCC.

Referências Bibliográficas

- Ahari, J. S., Farshi, A., Forsat, K. A mathematical modeling of the riser reactor in industrial FCC unit. Petroleum & Coal, v. 50, p. 15-24, 2008.
- Ali, H., Rohani, S., Corriou, J. P. Modelling and control of a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit. Chemical Engineering Research and Design, v. 75, p. 401-412, 1997.
- Alves, J. J. N. Modelagem fenomenológica e simulação bidimensional da fluidodinâmica de reatores de leito fluidizado circulante. Tese de Doutorado Unicamp, 1998.
- Ansys, Inc. (US). ANSYS FLUENT 12.0 Theory Guide. Ansys, Inc, 2009.
- Ansys, Inc. (US). ANSYS FLUENT 12.0 UDF Manual. Ansys, Inc, 2009.
- Ansys, Inc. (US). ANSYS FLUENT 12.0 User's Guide. Ansys, Inc, 2009.
- Ansys, Inc. (US). ANSYS CFX 12.0 Theory Guide. Ansys, Inc, 2009.
- Atias, J. A.; Tonetto, G. M.; de Lasa, H. I. Modeling fluid catalytic cracking in a novel CREC riser simulator: Adsorption parameters under reaction conditions. International Journal of Chemical Reactor Engineering, v. 1 (A-50), p. 1-25, 2003.
- Atias, J. A.; de Lasa, H. Adsorption and catalytic reaction in FCC catalysts using a novel fluidized CREC riser simulator. Chemical Engineering Science, v. 59, p. 5663-5669, 2004.
- Bastos, J. C. S. C. Simulação do escoamento gás-solido em um duto cilíndrico vertical em leito fluidizado rápido aplicando a técnica CFD. Dissertação de Mestrado Unicamp, 2005.
- Bastos, J. C. S. C., Rosa, L. M., Mori, M., Marini, F., Martignoni, W. P. Modelling and simulation of a gas-solids dispersion flow in a high-flux circulating fluidized bed (HFCFB) riser. Catalysis Today, v. 130, p. 462-470, 2008.
- Batista, C. M. L. A., Moreira, E. M., Martignoni, W. P. Diagnóstico do riser da unidade de craqueamento da refinaria de Capuava. Boletim Técnico da Petrobras, v. 45, Nos. 3/4, p. 294-309, 2002.
- Blasetti, A., de Lasa, H. FCC riser unit operated in the heat-transfer model: Kinetic modeling. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 36, p. 3223-3229, 1997.

- Chan, C. W., Brems, A., Mahmoudi, S., Baeyens, J., Seville, J., Parker, D., Leadbeater, T., Gargiuli, J. PEPT study of particle motion for different riser exit geometries. Particuology, v. 8, p. 623-630, 2010.
- Cheng, Y., Wei, F., Yang, G., Jin, Y. Inlet and outlet effects on flow patterns in gas-solid risers. Powder Technol, v. 98, p. 151-156, 1998.
- Chalermsinsuwan, B., Kuchonthara, P., Piumsomboon, P. Effect of circulating fluidized bed reactor riser geometries on chemical reaction rates by using CFD simulations. Chemical Engineering and Processing, v. 48, p. 165-177, 2009.
- Cokljat, D., Slack, M., Vasquez, S. A. Reynolds-stress model for Eulerian multiphase. Progress in Computational Fluid Dynimics, v. 6 (1-2), p. 168-178, 2006.
- Das, A. K., Baudrez, E., Marin, G. B., Heynderickx, G. J. Three-dimensional simulation of a fluid catalytic cracking riser reactor. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 42, p. 2602-2617, 2003.
- Decker, R. K. Modelagem e simulação tridimensional transiente do escoamento gás-solido. Dissertação de Mestrado - Unicamp, 2003.
- Deng, R., Wei, F., Tengfei, L., Jin, Y. Radial behavior in riser and downer during the FCC process. Chemical Engineering and Processing, v. 41, p. 259-266, 2002.
- Derouin, C., Nevicato, D., Forissier, M., Wild, G., Bernard, J. R. Hydrodynamics of riser units and their impact on FCC operation. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 36, p. 4504-4515, 1997.
- Dewachtere, N. V., Froment, G. F., Vasalos, I., Markatos, N., Skandalis, N. Advanced Modeling of riser-type catalytic cracking reactors. Applied Thermal Engineering, v. 17, Nos. 8-10, p. 837-844, 1997.
- Dou, B., Song, Y. A CFD approach on simulation of hydrogen production from steam reforming of glycerol in a fluidized bed reactor. International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 10271-10284, 2010.
- Farag, H., Blasetti, A., de Lasa, H. Catalytic cracking with FCCT loaded with tin metal traps. Adsorption constants for gas oil, gasoline, and light gases. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 33, p. 3131-3140, 1994.
- Fogler, H. S. Elementos de engenharia das reações químicas. Terceira edição. LTC, 2002.
- Gao, J., Xu, C., Lin, S., Yang, G., Guo, Y. Advanced model for turbulent gas-solid flow and reaction in FCC riser reactor. AIChE Journal, v. 45, No. 5, p. 1095-1113, 1999.
- Gao, J., Xu, C., Lin, S., Yang, G. Simulations of gas-liquid-solid 3-phase flow and rection in FCC riser reactors. AIChE Journal, v. 47, p. 667-691, 2001.

- Geldart, D. Types of gas fluidization. Powder Technology, v. 7, p. 285-292, 1973.
- Gibson, M. M., Launder, B. E. Groud effects on pressure fluctuations in the atmospheric boundary layer. Journal of Fluid Mechanics, v. 83 (3), p. 491-511, 1978.
- Gidaspow, D. Multiphase flow and fluidization: Continuum and kinetic theory descriptions. Academic Press, Inc, 1994.
- Grace, J. R., Avidan, A. A., Knowlton, T. M. Circulating Fluidized Beds. Chapman & Hall, 1997.
- Gupta, S. K., Berruti, F. Evaluation of the gas-solid suspension density in CFB risers with exit effects. Powder Technology, v. 18, p. 21-31, 2000.
- Gupta, A., Rao, D. S. Model for the performance of a fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor: effect of feed atomization. Chemical Engineering Science, v. 56, p. 4489-4503, 2001.
- Han, I. S., Chung, C. B. Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part I: Process modeling. Chemical Engineering Science, v. 56, p. 1951-1971, 2001a.
- Han, I. S., Chung, C. B. Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process. Part II: Property estimation and simulation. Chemical Engineering Science, v. 56, p. 1973-1990, 2001b.
- Harris, A. T., Davidson, J. F., Thorpe R. B. The influence of the riser exit on the particle residence time distribution in a circulating fluidised bed riser. Chemical Engineering Science, v. 58, p. 3669-3680, 2003.
- Harris, A. T., Davidson, J. F., Thorpe R. B. Influence of exit geometry in circulating fluidizedbed risers. AIChE Journal, v. 49, No. 1, p. 52-64, 2003.
- Horio, M., Kuroki, H. Three-dimensional flow visualization of dilutely dispersed solids in bubbling and circulating fluidized beds. Chemical Engineering Science, v. 49, No. 15, p. 2413-2421, 1994.
- Juárez, J. A., Isunza, F. L., Rodríguez, E. A., Mayorga JCM. A strategy for kinetic parameter estimation in the fluid catalytic cracking process. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 36, p. 5170-5174, 1997.
- Lan, X., Xu, C., Wang, G., Wu, L., Gao, J. CFD modeling of gas-solid flow and cracking reaction in two-stage riser FCC reactors. Chemical Engineering Science, v. 64, p. 3847-3858, 2009.
- Landeghem, F. V., Nevicato, D., Pitault, I., Forissier, M., Turlier, P., Derouin, C., Bernard, J. R. Fluid catalytic cracking: Modelling of an industrial riser. Applied Catalysis A: General,

v. 138, p. 381-405, 1996.

- Lee, L. S., Chen, Y. W., Huang, T. N., Pan, W. Y. Four-lump kinetic model for fluid catalytic cracking process. Can J Chem Eng, v. 67, p. 615-619, 1989.
- Lopes, G. C., Rosa, L. M., Mori, M., Nunhez, J. R., Martignoni, W. P. Three-dimensional modeling of fluid catalytic carcking industrial riser flow and reactions. Computers and Chemical Engineering, v. 35, p. 2159-2168, 2011.
- Lopes, G. C., Rosa, L. M., Mori, M., Nunhez, J. R., Martignoni, W. P. Simulation of a three-phase three-dimensional reacting flow in an FCC industrial riser. Boletim Técnico da Petrobras, v. 54 (1/2), p. 117-129, 2011.
- Lopes, G. C., Rosa, L. M., Mori, M., Nunhez, J. R., Martignoni, W. P. The importance of using three-phase 3-D model in the simulation of industrial FCC risers. Chemical Engineering Transactions, v. 24, p. 1417-1422, 2011.
- Maliska, C. R. Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional. Segunda edição. LTC, 2004.
- Martignoni, W., de Lasa, H. I. Heterogeneous reaction model for FCC riser units. Chemical Engineering Science, v. 56, p. 605-612, 2001.
- Martin, M. P., Turlier, P., Bernard, J. R., Wild, G. Gas and solid behavior in cracking circulating fluidized beds. Powder Technology, v. 70, p. 249-258, 1992.
- Mathiesen, V., Solberg, T., Hjertager, B. H. An experimental and computational study of multiphase flow behavior in circulating fluidized bed. International Journal of Multiphase Flow, v. 26, p. 387-419, 2000.
- Morsi, S. A., Alexander, A. J. An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems. The Journal of Fluid Mechanics, v. 55, n. 2, p. 193-208, 1972.
- Nayak, S. V., Joshi, S. L., Ranade, V. V. Modeling of vaporization and cracking of liquid oil injected in a gas-solid riser. Chemical Engineering Science, v. 60, p. 6049-6066, 2005.
- Pitault, I., Forissier, M., Bernard, J. R. Détermination de constantes cinétiques du craquage catalytique par la modélisation du test de microactivité (MAT). The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 73, p. 498-504, 1995.
- Ribeiro, D. C. Implementação de modelo de fechamento em risers de FCC através de código comercial CFD. Dissertação de Mestrado Unicamp, 2001.
- Rosa, L. M. Simulação de Reações Químicas e Consumo de Calor em Risers. Dissertação de Mestrado Unicamp, 2002.
- Rosa, L. M. Aplicação de técnicas CFD para o calculo de escoamento em meio reativo em riser. Tese de Doutorado Unicamp, 2008.

- Sadeghbeigi, R. Fluid Catalytic Cracking Handbook. Design, operation and troubleshooting of FCC facilities. Gulf Professional Publishing, 2000.
- Schut, S. B., Van der Meer, E. H., Davidson, J. F., Thorpe, R. B. Gas solids flow in the diffuser of a circulating fluidised bed riser. Powder Technology, v. 111, p. 94-103, 2000.
- Syamlal, M., Rogers, W., O'Brien, T. J. MFIX Documentation Theory Guide. National Technical Information Service, Springfield, VA, 1993.
- Theologos, K. N., Markatos, N. C. Advanced modeling of fluid catalytic cracking riser-type reactors. AIChE Journal, v. 39, No. 6, p. 1007-1017, 1993.
- Theologos, K. N., Lygeros, A. I., Markatos, N. C. Feedstock atomization effects on FCC riser reactor selectivity. Chemical Engineering Science, v. 54, p. 5617-5625, 1999.
- Van der Meer, E. H., Thorpe, R. B., Davidson, J. F. Flow patterns in the square cross-section riser of a circulating fluidised bed amd the effect of riser exit design. Chemical Engineering Science, v. 55, p. 4079-4099, 2000.
- Wang, X., Liao, L., Fan, B., Jiang, F., Xu, X., Wang, S., Xiao, Y. Experimental validation of the gas-solid flow in the CFB riser. Fuel Processing Technology, v. 91, p. 927-933, 2010.
- Weekman, V. W., Nace, D. M. Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving, and fluid bed reactors. AIChE Journal, v. 16, No. 3, p. 397-404, 1970.
- Wilcox, D. C. Turbulence Modeling for CFD. DWC Industries, Inc, 1998.
- Wilde, J., Marin, G. B., Heynderickx, G. J. The effects of abrupt T-outlets in a riser: 3D simulation using the kinetic theory of granular flow. Chemical Engineering Science, v. 58, p. 877-855, 2003.
- Wilson, J. W. Fluid Catalytic Cracking: Technology and Operation. Penn Well Publishing Company, 1997.
- Yang, H., Gautam, M. Experimental study on the interface of core-annulus flow in the riser of a circulating fluidized bed. Powder Technology, v. 85, p. 57-64, 1995.
- Zhang, W., Tung, Y., Johnsson, F. Radial voidage profiles in fast fluidized beds of different diameters. Chemical Engineering Science, v. 46, p. 3045-3052, 1991.
- Zhu, C., Jun, Y., Patel, R., Wang, D. Interactions of flow and reaction in fluid catalytic cracking risers. AIChE Journal, doi: 10.1002/aic.12509 (Article in Press), 2010.

Divulgação de estudos associados à Tese

Artigos publicados

Lopes, G. C., Rosa, L. M., Mori, M., Nunhez, J. R., Martignoni, W. P. Three-dimensional modeling of fluid catalytic cracking industrial riser flow and reactions. Computers and Chemical Engineering, v. 35, p. 2159-2168, 2011.

Lopes, G. C., Rosa, L. M., Mori, M., Nunhez, J. R., Martignoni, W. P. Simulation of a three-phase three-dimensional reacting flow in an FCC industrial riser. Boletim Técnico da Petrobras, v. 54(1/2), p. 117-129, 2011.

Lopes, G. C., Rosa, L. M., Mori, M., Nunhez, J. R., Martignoni, W. P. The importance of using three-phase 3-D model in the simulation of industrial FCC risers. Chemical Engineering Transactions, v. 24, p. 1417-1422, 2011.

Artigo submetido

Lopes, G. C., Rosa, L. M., Mori, M., Nunhez, J. R., Martignoni, W. P. Numerical study of outlet riser effects on flow patterns and reaction yields in industrial FCC reactors. Chemical Engineering Science (submetido em Fevereiro de 2012).

Apresentações em Congressos/Encontros

Evento: AIChE Annual Meeting 2009

Título do trabalho: Three-Dimensional Modeling of Fluid Catalytic Cracking Industrial Riser Flow and Reactions (Apresentação oral)

Autores: Gabriela C. Lopes, Leonardo M. da Rosa, Milton Mori, José R. Nunhez, Waldir P. Martignoni

Local e período: Nashville, TN - EUA, Novembro de 2009.

Evento: 4° Encontro Latino-Americano de CFD Aplicado à Indústria de Óleo e Gás (CFD Oil 2010)

Título do trabalho: Modeling and Simulation of a Three-Phase and Three-Dimensional Flow in a FCC Industrial Riser (Apresentação oral)

Autores: Gabriela C. Lopes, Leonardo M. da Rosa, Milton Mori, José R. Nunhez, Waldir P. Martignoni

Local e período: Rio de Janeiro - RJ, Julho de 2010.

Evento: The Tenth International Conference on Chemical and Process Engineering (ICheaP-10)

Título do trabalho: The Importance of Using Three-Phase 3-D Model in The Simulation of Industrial FCC Risers (Apresentação oral)

Autores: Gabriela C. Lopes, Leonardo M. da Rosa, Milton Mori, José R. Nunhez, Waldir P. Martignoni

Local e período: Florença - Itália, Maio de 2011.

Premiação

Prêmio Petrobras de Tecnologia - 5^a edição.

Melhor trabalho de Doutorado na categoria Tecnologia de Refino e Petroquímica Título do trabalho: Um melhor entendimento de risers de FCC pela simulação trifásica e tridimensional de reatores em escala industrial.

Local e período: Rio de Janeiro - RJ, Junho de 2011.