

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Simulação de Reações de Craqueamento Catalítico e Térmico em Riser Industrial

Autora: Ariane Corrêa Barbosa

Orientador: Milton Mori

Dissertação de mestrado apresentada à Banca Examinadora como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas-São Paulo

Janeiro de 2012

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

B234s Barbosa, Ariane Corrêa
 Simulação de Reações de
 Craqueamento Catalítico e térmico em Riser Industrial
 industrial / Ariane Corrêa Barbosa. –Campinas, SP:
 [s.n.], 2012.
 Orientador: Milton Mori.
 Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Fluidodinâmica computacional. 2. Reações
 químicas. 3. Escoamento multifásico. I. Mori, Milton.
 II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
 Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Simulation catalytic and thermal cracking
 reactions at industrial riser

Palavras-chave em Inglês: Computational fluid dynamics, Chemical reactions,
 Multiphase flow

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: José Jailson Nicácio Alves, Waldir Pedro Martignoni

Data da defesa: 27-01-2012

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Ariane Corrêa Barbosa e aprovada em 27 de janeiro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Milton Mori – Orientador



Prof. Dr. José Jailson N. Alves



Dr. Waldir Pedro Martignoni

Esse exemplar corresponde a versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dr. Milton Mori – Orientador

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais por sempre me apoiarem em minhas decisões e por sempre se preocuparem com minha educação, tornando possível eu chegar até aqui. À minha família por sempre estar ao meu lado. Ao professor Milton Mori por ter me dado a oportunidade. À todos do laboratório LPQGe, em especial a Gabi e Léo que não mediram esforços para me ajudar. Muito Obrigada!!

Resumo

O comportamento dinâmico de um reator industrial de FCC (Craqueamento Catalítico Fluidizado) foi simulado utilizando modelos de escoamento gás-sólido tridimensionais e aplicando o modelo cinético de 10-lumps desenvolvido por JACOB et al. (1976). O comportamento fluidodinâmico e as reações químicas previstos foram validados com dados experimentais e de plantas industriais publicados na literatura. Além disso, foram adicionadas reações de craqueamento térmico ao modelo cinético de 10-lumps. Dessa forma foi possível investigar a influência dessas reações secundárias no rendimento da gasolina. Também foram identificados os locais em que essas reações são mais favoráveis a ocorrer. Foram utilizadas geometrias com diferentes entradas com o objetivo de identificar quais delas favorecem uma maior homogeneização do escoamento e o impacto delas nas taxas de reações de craqueamento térmico.

Palavras chaves: FCC; modelos de *lumps*; craqueamento térmico; craqueamento catalítico.

Abstract

The dynamic behavior of a FCC (Fluidized Catalytic Cracking) industrial reactor was simulated employing 3D gas-solid flow models and applying the ten-lumps kinetic model developed by JACOB et al.(1976). The fluid-dynamic and the chemical reactions predicted were validated with a set of plant data publicated in literature. Besides, there were added thermal cracking reactions to 4-lumps and 10-lumps kinetic model. Thus, it was possible to investigate the influences of these secondary reactions in gasoline yield. It was also identified the regions in which those reactions are more suitable to occur. Different entries geometries werewas used to recognize which one provides a greater homogenization of the flow and their impact on the reaction rates of thermal cracking.

Keywords: FCC; Lumping model; thermal cracking; catalytic cracking.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Apresentação	1
1.2	Motivação	3
1.3	Objetivo	3
1.4	Objetivos específicos	3
1.5	Organização da Dissertação	4
2	Revisão bibliográfica	5
2.1	Descrição do processo FCC	5
2.2	Aspectos fluidodinâmicos	6
2.3	Cinética de craqueamento	10
2.3.1	Craqueamento Catalítico	11
2.3.2	Craqueamento térmico	15
3	Modelagem Matemática	17
3.1	Modelagem do escoamento multifásico	17
3.1.1	Equações de transporte	17
3.1.2	Equação de conservação de energia	19
3.1.3	Modelos de Turbulência	20
3.2	Modelos Cinéticos	23
3.2.1	Modelos Craqueamento Catalítico	23
3.2.2	Modelo de Craqueamento Térmico	27

4	Simulações	30
4.1	Condições operacionais	30
4.2	Simulações unidimensionais	32
4.3	Simulações Tridimensionais	32
5	Resultados e Discussões	36
5.1	Parte 1: Craqueamento catalítico	36
5.2	Parte 2: Craqueamento térmico e catalítico	44
6	Conclusões	49
6.1	Sugestões para estudos futuros	50

Lista de Figuras

2.1	Esquema de uma unidade FCC (NAYAK et al., 2005)	7
2.2	Representação do padrão <i>core-annulus</i> (NERI e GIDASPOW, 2000) . .	8
2.3	Esquema do processo de refino do petróleo ENCICLOPÉDIA BRITÂNICA (2011) adaptado	15
3.1	Modelo 10- <i>lumps</i> adaptado, (JACOB et al., 1976)	24
3.2	Modelo cinético de 4- <i>lumps</i> utilizado por LOPES et al. (2011)	28
3.3	Adaptação do modelo cinético de 4- <i>lumps</i> , 5- <i>lumps</i>	29
3.4	Adaptação do modelo cinético de 10- <i>lumps</i> , 11- <i>lumps</i>	29
4.1	Metodologia utilizada	31
4.2	Geometria utilizada do <i>riser</i> (LOPES et al., 2011)	32
4.3	Malha numérica	33
4.4	Geometrias utilizadas na Parte 2.	34
5.1	Comparação dos parâmetros cinéticos encontrados na literatura dados por a) ARANDES et al. (2000) b) ARBEL et al. (1995) c) NAYAK et al. (2005) d) GROSS et al. (1976)	37
5.2	Comparação dos resultados com propriedades diferentes a) igual aos gases leves b) proporcional à quantidade de coque e gases leves presente no grupo c) igual ao coque.	38
5.3	Campos de fração volumétrica das partículas a) Caso ALI et al. (1997) b) Caso ARANDES et al. (2000) c) Caso DEROUIN et al. (1997) . . .	39

5.4	Vetores da velocidade das partículas: a) Caso DEROUIN et al. (1997) b) Caso ALI et al. (1997) c) ARANDES et al. (2000)	40
5.5	Valores médios da densidade e da velocidade da fase gasosa em seções transversais ao longo do <i>riser</i>	40
5.6	Valores médios da temperatura da fase gasosa em seções transversais ao longo do <i>riser</i>	41
5.7	Valores experimentais dados por DEROUIN et al. (1997) comparados com o resultado previsto pelo modelo cinético de 10- <i>lumps</i> , em uma linha central do <i>riser</i>	42
5.8	Comparação do perfil da fração mássica da gasolina e coque entre os modelos cinético de 4 e 10- <i>lumps</i>	44
5.9	a)Campo de temperatura b)Campo da fração volumétrica do catalisador no <i>riser</i>	45
5.10	a)Taxa de reação do gasóleo formando gás seco b)Taxa de reação da gasolina formando gás seco c) taxa de reação do gasóleo formando gasolina	46
5.11	a) Campo de fração volumétrica b)Campo de temperatura	47

Lista de Tabelas

3.1	Propriedade físicas das espécies	25
3.2	Propriedades do catalisador	25
3.3	Parâmetros cinéticos (ARBEL et al., 1995)	26
3.4	Propriedades físicas do gás seco	27
3.5	Parâmetros cinéticos do craqueamento térmico (BOLLAS et al., 2007) .	28
4.1	Condições operacionais	31
4.2	Dimensões do <i>riser</i> simulado	34
5.1	Valores experimentais dados por ARANDES et al. (2000) comparados com os resultados simulados	41
5.2	Dados experimentais ^a e valores previstos utilizando os modelos cinéticos de 4 e 10- <i>lumps</i>	43
5.3	Dados do craqueamento térmico	48
6.1	Parâmetros cinéticos (NAYAK et al., 2005)	56
6.2	Parâmetros cinéticos (ARANDES et al., 2000)	57
6.3	Parâmetros cinéticos (GROSS et al., 1976)	58

Siglas

<i>A</i>	aromáticos
<i>C</i>	coque e gases leves
<i>C_{ah}</i>	porcentagem mássica de aromáticos pesados
<i>G</i>	gasolina
<i>HFO</i>	componentes da fração pesada do gasóleo
<i>LFO</i>	componentes da fração leve do gasóleo
<i>N</i>	naftênicos
<i>P</i>	parafinas

Notações

C_i	concentração do componente i
C_c	fração mássica do grupo C
C_d	força de arraste
C_j	componente de concentração molecular i [$kg.m^{-3}$]
C_μ	constante, 0,09
$C_{\epsilon,1}$	constante, 1,44
$C_{\epsilon,2}$	constante, 1,92
d	diâmetro da partícula [m]
D	coeficiente de difusão da mistura [$kg.m^{-1}.s^{-1}$]
E	energia de ativação [$J.mol^{-1}$]
g	aceleração da gravidade [$m.s^{-2}$]
G	módulo de elasticidade [Pa]
G_k	fonte de energia cinética turbulenta [$Pa.s^{-1}$]
G^o	módulo de elasticidade de referência
h_{gs}	coeficiente de transferência de calor entre as fase [$W.m^{-3}.s^{-1}$]
H	entalpia [$J.mol^{-1}$]
K	constante de reação [$m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$]
K^o	fator pré-exponencial [$m^3.kmol^{-1}.s^{-1}$]
M_w	massa molar
Nu	número Nusselt
p	pressão
Pr	número Prandtl
R	constante universal dos gases [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]
R_i	Taxa de produção ou consumo das espécies i
Re	Número de Reynolds
T	Temperatura [K]
v	velocidade [$m.s^{-1}$] Letras Gregas

α	fração volumétrica
β	transferência de momento entre as fases [$kg.m^{-3}.s^{-1}$]
ϵ	taxa de dissipação turbulenta [$m^2.s^{-3}$]
λ	condutividade térmica [$W.m^{-2}K^{-1}$]
μ	viscosidade molecular [$Pa.s$]
ρ	massa específica [$Kg.m^{-3}$]
σ_k	constante, 1,00
σ_ϵ	constante, 1,30
φ	atividade do catalisador
Subscrito	
g	fase gasosa
l	leve
lam	laminar
h	pesado
s	fase particulada
$turb$	turbulento

Capítulo 1

Introdução

1.1 Apresentação

Uma unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) converte frações pesadas de petróleo em componentes mais leves como gasolina, GLP e olefinas leves. Este tipo de unidade é composta por ciclones, regenerador e *riser*. Por ser um dos mais importantes e rentáveis processos nas refinarias de petróleo, desperta grande interesse em diversos pesquisadores que visam entender melhor a fluidodinâmica e desenvolver modelos matemáticos que possam prever o comportamento desse processo. A aplicação da Fluidodinâmica Computacional (CFD) tem assumido um papel importante na atualidade. Utilizando modelos matemáticos apropriados, é capaz de prever propriedades, como velocidade, temperatura e concentrações das espécies envolvidas nesse processo. Dessa forma a CFD pode reduzir substancialmente o tempo e o custo de novos projetos.

As reações de craqueamento ocorrem predominantemente no reator *riser*. Ele pode ser descrito como um longo tubo vertical de grande relação altura/diâmetro, no qual escoam gásóleo vaporizado, catalisadores e vapor d'água. Diversos modelos matemáticos tem sido desenvolvidos para a representação dos fenômenos que ocorrem neste reator.

Alguns modelos para o escoamento gás-sólido são simplificados e tratam do comportamento dinâmico apenas axial ou radialmente, enquanto outros são mais completos, pois abordam ambas as direções. Estudos experimentais do *riser* mostram que esses sistemas são caracterizados por possuir uma complexa dinâmica de escoamento, com uma distribuição espacial não-uniforme de partículas, altos gradientes de velocidade e pressão (GRACE et al., 1997). Esses efeitos exercem forte influencia sobre as

reações químicas, o que torna fundamental a utilização de modelos mais completos para a previsão correta do grau de conversão dessas reações.

Diferentes modelos para a representação das reações de craqueamento, também são encontrados. Alguns deles são baseados em correlações empíricas com uma aplicabilidade limitada. Devido a complexidade da composição do petróleo, os modelos mais usados são os modelos que agrupam as espécies químicas de acordo com seu ponto de ebulição.

A composição do petróleo varia de acordo com a região geográfica. O petróleo da Pensilvânia, normalmente, é composto principalmente por parafinas. Já nos originados da Venezuela e México predominam os naftênicos. Por essa razão, modelos cinéticos que contém somente um grupo representando a fração de petróleo na entrada, não são apropriados para representar qualquer tipo de alimentação do *riser*, pois os parâmetros cinéticos variam de acordo com as características da carga.

JACOB et al. (1976) propuseram um modelo cinético em que as taxas não variam com a composição da carga. Desta forma, pode-se aplicá-lo a diversos tipos de alimentação de FCC, precisando somente das informações sobre a concentração inicial de alguns componentes pesados presentes. Segundo CERQUEIRA et al. (1996) o tipo de alimentação influencia no rendimento dos produtos de craqueamento catalítico, uma alimentação rica em naftênicos gera um rendimento maior de gasolina, enquanto alimentação rica em aromáticos é responsável por maior rendimento do coque que os outros tipos de alimentação. Por isso o modelo de 10-*lumps* proposto por JACOB et al. (1976) é um dos modelos mais utilizados até os dias atuais.

Concomitantemente às reações de craqueamento catalítico ocorrem também as reações de craqueamento térmico. Essas, são reações secundárias e que resultam em produtos de qualidade inferior.

No presente estudo são realizadas simulações tridimensionais, usando o modelo cinético de 10-*lumps* proposto por JACOB et al. (1976). Esse modelo tem a vantagem de dividir a alimentação em 5 grupos, tornando possível utilizá-lo para frações de petróleo com composição variada, diferentemente dos modelos cinéticos que tem somente um grupo inicial.

Além disso, foram adicionadas a esse modelo cinético, reações de craqueamento térmico. Assim foi possível investigar as regiões mais favoráveis para que essas reações aconteçam. E finalmente, foram utilizadas quatro tipos de entradas diferente para investigar a influência dessas na homogeneização do escoamento gás-sólido, e sua influência

na taxa de craqueamento térmico.

1.2 Motivação

O entendimento da fluidodinâmica e das reações químicas que ocorrem no *riser* é fundamental para melhorar a eficiência e qualidade do produto.

Juntamente com as técnicas experimentais, a fluidodinâmica computacional ajuda no desenvolvimento do processo, como mudanças na preparação da alimentação, desenvolvimento de novos catalisadores, geometria do equipamento e condições operacionais. Uma vez que os modelos matemáticos são validados, eles podem ser utilizados para reduzir tempo e custo, fazendo previsões da conversão, rendimento, velocidade e temperatura.

Visando uma simulação mais completa para um *riser* em um processo FCC, o presente estudo aplica o modelo cinético de 10-*lumps*, proposto por JACOB et al. (1976). Este modelo é interessante por possibilitar a descrição da composição inicial da carga.

Também é foco desse estudo a análise do impacto das reações de craqueamento térmico que ocorrem no *riser*. Essas reações secundárias podem causar a diminuição da atividade do catalisador além de gerar produtos com menor qualidade comparado aos produtos gerados pela craqueamento catalítico.

1.3 Objetivo

O principal objetivo deste trabalho é simular tridimensionalmente as reações de craqueamento em um *riser*, utilizando o modelo de 10-*lumps*, para obter resultados mais próximos dos dados experimentais.

Além disso, a esse modelo cinético foram adicionados reações de craqueamento térmico com a finalidade de investigar as regiões mais propícias a ocorrer esse tipo de reação.

1.4 Objetivos específicos

- estudar modelos adequados para simulação de *risers*;

- testar os dados encontrados em simulações unidimensionais;
- realizar simulações tridimensionais e validar com dados experimentais;
- adicionar reações de craqueamento térmico;
- Investigar geometrias com diferentes entradas.

1.5 Organização da Dissertação

Esta dissertação é dividida em 6 capítulos, sendo que no Capítulo 1 são apresentados os objetivos e motivação do presente estudo. No Capítulo 2 são abordados conceitos sobre fluidodinâmica computacional, e apresentada a revisão bibliográfica fundamental para a realização deste trabalho. O Capítulo 3 são apresentados as equações matemáticas utilizadas para a realização das simulações. O Capítulo 4 são dadas as informações sobre como foram realizadas essas simulações, tais como condições de contorno e geometria e malha do *riser*. No Capítulo 5 os resultados obtidos são apresentados e discutidos. E finalmente no Capítulo 6 são feitas as considerações finais e conclusões obtidas no presente estudo.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

As unidades de FCC são fundamentais para a indústria do petróleo. Por isso, é de grande interesse desenvolver novas tecnologias que melhorem o rendimento e qualidade dos produtos de alto valor agregado (gasolina, diesel, GLP). Há décadas uma grande quantidade de estudos vem sendo publicados a respeito deste processo. Estes podem ser divididos em duas linhas de pesquisa: uma que aborda a fluidodinâmica e outra que visa estudar as reações que ocorrem no *riser* e no regenerador.

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica com foco em estudos que tratam do *riser*. Também são apresentados conceitos que auxiliam o entendimento dos modelos matemáticos utilizados para a simulação do processo de craqueamento catalítico.

2.1 Descrição do processo FCC

O processo de FCC pode ser dividido em três etapas:

- Reação: consiste na quebra de hidrocarbonetos pesados em hidrocarbonetos mais leves, como gasolina e GLP
- Separação: os gases são separados do catalisador por meio de ciclones
- Regeneração: combustão do coque que é depositado no catalisador, regenerando suas atividades catalíticas

No *riser* ocorrem as reações de craqueamento das frações pesadas do petróleo, gerando produtos como a gasolina, GLP e diesel, que possuem grande interesse comercial.

No fundo do *riser* são adicionados os hidrocarbonetos pesados e vapor d'água. Pela entrada lateral são adicionados vapor d'água e catalisadores vindos do regenerador. Ao misturar com o catalisador quente a carga é vaporizada quase instantaneamente, dando início às reações de craqueamento.

A medida em que as reações ocorrem, a atividade do catalisador diminui devido a deposição do coque e a adsorção de hidrocarbonetos pesados, reduzindo a taxa de reação. Juntamente com as reações de craqueamento catalítico, nas regiões de temperatura elevada, também ocorrem as reações de craqueamento térmico. Essas reações são indesejáveis, pois reduzem a eficiência do processo, por aumentar o rendimento do coque, além de gerar produtos de qualidade inferior aos produtos gerados pelo craqueamento catalítico. Portanto, é de grande importância investigar parâmetros do processo que podem ser modificados para amenizar esses fenômenos indesejados.

As fases gasosa e particulada são arrastadas até chegar ao topo do reator, onde são separadas por ciclones. O catalisador segue para o regenerador onde o coque e os hidrocarbonetos adsorvidos são queimados. Com a combustão desses compostos, os sítios ativos das partículas de catalisador são regenerados, aumentando novamente sua atividade. Desta forma eles podem ser reutilizados em novas reações de craqueamento. A Figura 2.1 esquematiza uma unidade de FCC.

Os fenômenos que ocorrem no *riser* consistem em um escoamento multifásico e turbulento e com reações químicas endotérmicas. O entendimento desses fenômenos é fundamental para a otimização e melhoramento do processo.

2.2 Aspectos fluidodinâmicos

Uma variedade de estudos sobre o comportamento fluidodinâmico do *riser* têm sido realizados, pois a distribuição espacial das espécies envolvidas interfere na transferência de massa e energia, influenciando no desempenho do reator.

Os modelos matemáticos desenvolvidos para a predição do escoamento gás-sólido podem ser divididos em três categorias, como sugerido por HARRIS e DAVIDSON (1994):

- Tipo I: preveem o perfil de sólidos somente axialmente
- Tipo II: caracteriza o perfil da velocidade e a fração volumétrica dos sólidos radialmente e axialmente

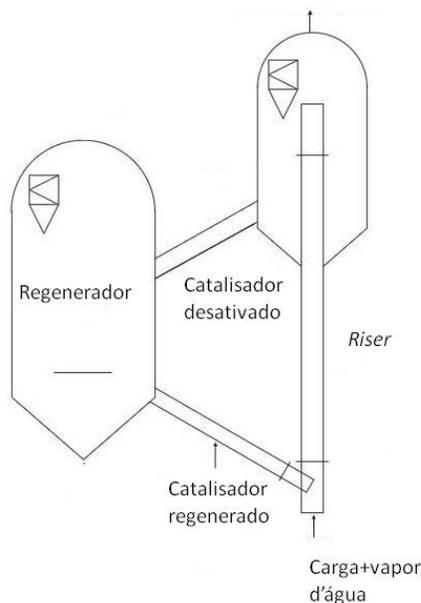


Figura 2.1: Esquema de uma unidade FCC (NAYAK et al., 2005)

- Tipo III: modelos que empregam as equações fundamentais da fluidodinâmica.

BERRUTI et al. (1995) realizaram uma revisão bibliográfica sobre a hidrodinâmica no *riser* em que são abordados esses três tipos de modelos matemáticos.

Os modelos matemáticos dos tipo I são fortemente empíricos e são facilmente acoplados com modelos cinéticos para simular o desempenho de *riser*. Eles podem ser homogêneos ou heterogêneos. Os modelos homogêneos consideram que tanto a fase gasosa como a particulada possuem o mesmo campo de velocidade. ALI et al. (1997) utilizam desse tipo de modelo para prever os fenômenos que ocorrem no interior do *riser*, e desta forma descrever as interações dinâmicas que ocorrem com o regenerador.

Os modelos heterogêneos acrescentam uma equação de quantidade de movimento para cada fase, o que gera a necessidade de um coeficiente de arraste e um tempo de residência diferente para cada uma.

Os modelos do Tipo II tentam caracterizar a distribuição radial dos sólidos e explicar o aumento da fração volumétrica das partículas na seção transversal. Dos trabalhos classificados como Tipo II citados, destacam-se: YERUSHALMI et al. (1976) que justifica o aumento da fração volumétrica dos sólidos pelo fenômeno de aglomeração,

chamado de ‘*clustering*’; e BERRUTI e KALOGERAKIS (1989) que propõem o padrão *core-annulus*.

Segundo BERRUTI e KALOGERAKIS (1989) o escoamento gás-sólido pode ser caracterizado por duas regiões: uma região mais diluída, localizada no centro do reator, e uma região mais densa, próximo à parede. Isso ocorre devido à diferença de velocidade entre as fases. O atrito da mistura gasosa com a parede causa a diminuição da sua velocidade, e com isso favorece a concentração das partículas. Enquanto no centro do reator a velocidade da fase gasosa é maior, o que provoca uma redução da concentração das partículas nessa região.

GRACE (1990) observou experimentalmente o padrão *core-annulus* e verificou também que o perfil da velocidade das partículas em uma seção transversal é aproximadamente parabólica, e próximo a parede possuem velocidades negativas (entre 0,5 e 1,5 m/s), como mostra a Figura 2.2.

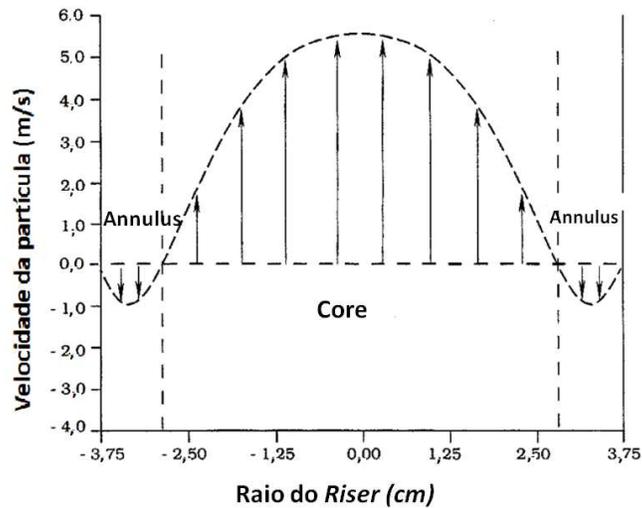


Figura 2.2: Representação do padrão *core-annulus* (NERI e GIDASPOW, 2000)

Os modelos do tipo I e II são mais apropriados para estudar as condições operacionais da unidade, criar ou testar um modelo cinético, e em situações em que são envolvidos mais de um equipamento da unidade de FCC.

Os modelos do Tipo III foram utilizados nos primeiros trabalhos que envolviam equações da continuidade e quantidade de movimento nas direções radial e axial. Para prever variações tanto axial quanto radialmente foi necessário incorporar aos modelos a tensão normal e de cisalhamento associada à fase sólida. Essa tensão pode ser incluída

assumindo valores para o coeficiente de viscosidade (ADEWUMI e ARASTOPOUR (1986)), ou pela teoria cinética do escoamento granular (SINCLAIR e JACKSON, 1989; GIDASPOW et al, 1992; LOUGE et al., 1991; PITA e SUNDARESAN, 1993).

Na teoria cinética do escoamento granular (KTGF), a pressão e a viscosidade dos sólidos estão relacionados com a temperatura granular. Segundo SINCLAIR e JACKSON (1989) a KTGF considera que a única interação existente entre a fase sólida e particulada é a força de arraste mútua, a qual é dependente da velocidade das fases e concentração de sólidos. O perfil de velocidade da fase gasosa gera um perfil de velocidade correspondente na fase sólida devido a força de arraste, provocando colisões entre as partículas e um movimento aleatório dessas. Por analogia com a teoria cinética dos gases, a energia cinética das partículas é proporcional à temperatura, denominada de temperatura granular. Essa temperatura granular é obtida pela resolução da equação diferencial que representa a energia pseudo-térmica das partículas.

A pressão dos sólidos pode ser determinada também, especificando o módulo de elasticidade de referência e o módulo de compactação. O presente estudo faz uso desta abordagem no cálculo da pressão de sólidos, como será mostrado mais detalhadamente no Capítulo 3.

Para a modelagem de escoamentos bifásicos gás-sólido, existem dois tipos de abordagens: a abordagem Euleriana-Euleriana e a abordagem Euleriana-Lagrangiana.

Na abordagem Euleriana-Lagrangiana cada partícula da fase sólida é tratada individualmente, aplicando equações newtonianas para o movimento e considerando os efeitos das colisões das partículas e ação da força do gás. Devido à sua complexidade é recomendada para fluidos de baixa concentração de sólidos. NAYAK et al. (2005) utilizaram essa abordagem para simular as reações de craqueamento catalítico e modelar a evaporação das gotículas de gasóleo.

Já a abordagem Euleriana-Euleriana é amplamente utilizada e consiste em tratar ambas as fases como um fluido, sendo cada uma delas contínuas e interpenetrantes.

THEOLOGOS e MARKATOS (1993) utilizaram a abordagem Euleriana-Euleriana para propor um modelo tridimensional considerando um escoamento de duas fases, transferência de calor e um esquema reacional de 3-*lumps* no reator *riser*. Os autores desenvolveram um conjunto de equações diferenciais que descrevem a conservação de massa, energia, quantidade de movimento e espécies químicas para ambas as fases, acopladas com equações empíricas relativas a transferência de calor e forças interfaciais entre o fluido e a parede. O modelo pode prever queda de pressão, fração volumétrica

de catalisador, velocidade das fases e distribuição de temperatura.

Também utilizando esse método, THEOLOGOS et al. (1997) realizaram um estudo sobre a configuração de entrada da alimentação no *riser*. Foi demonstrado que, quanto maior o número de bicos injetores, no fundo do reator, melhor o rendimento da reação desejada, pois essa configuração proporciona uma melhor distribuição do catalisador. Além disso, concluíram que devido à complexidade do escoamento na região de entrada do *riser*, balanços unidimensionais não podem ser aplicados. Daí a importância de realizar simulações tridimensionais para representar a dinâmica das fases nessa região e, conseqüentemente, calcular com maior fidelidade as reações.

LOPES et al. (2011) enfatizaram o uso de modelos tridimensionais em escoamento gás-sólido para prever o comportamento das reações de craqueamento catalítico que ocorrem no *riser*. Eles usaram o modelo cinético de 4-*lumps* para representar as reações de craqueamento e concluíram que a não uniformidade da distribuição do catalisador, pode afetar o desempenho do reator. O presente estudo estende essa contribuição, usando o modelo cinético de 10-*lumps* e adicionando reações de craqueamento térmico, utilizando modelos tridimensionais para prever o comportamento fluidodinâmico e previsão dos produtos, em um *riser* industrial.

2.3 Cinética de craqueamento

No reator *riser* ocorrem principalmente reações de craqueamento catalítico. Porém devido a altas temperaturas, podem ocorrer também reações de craqueamento térmico.

As reações de craqueamento térmico se dão via radicais livres, enquanto as reações de craqueamento catalítico ocorrem via carbocátions. Uma vez formados os carbocátions, diferentes reações podem ocorrer, sendo que as principais são:

- Craqueamento de ligações entre carbonos
- Isomerização
- Transferência de Hidrogênio

As reações de isomerização são as mais desejadas, já que uma gasolina com maior octanagem é obtida. Estas reações ocorrem mais frequentemente durante o craqueamento catalítico do que no craqueamento térmico. Isso acontece pois, diferente-

mente dos radicais livres, os carbocátions tendem a se rearranjar, a fim de formar íons terciários ou secundários, o que ocasiona a formação de isômeros.

2.3.1 Craqueamento Catalítico

Há várias abordagens para a representação das reações de craqueamento catalítico. A mais comum é a proposta por WEEKMAN e NACE (1970), na qual os componentes da fração de petróleo são divididos em grupos, de acordo com suas propriedades físicas. Essa abordagem é conhecida como modelagem de *lumps*. Outras abordagens, menos usuais, são propostas por FROMENT (1991) e PITAULT et al. (1994).

FROMENT (1991) desenvolveu um modelo pelo método de *single-events*. Esse representa as várias reações de craqueamento por íon carbocátion. É um modelo bastante complexo, que envolve um grande número de constantes, o que dificulta sua aplicação.

PITAULT et al. (1994) propuseram um modelo de abordagem molecular que apresenta reações de transferência de hidrogênio e condensação. Este novo modelo é um intermediário entre o modelo tradicional de *lumps* e o *single-events*, e pode ser utilizado para prever a qualidade e a quantidade da gasolina formada. Os *lumps* são separados de acordo com as funções orgânicas (alcanos, alquenos, cicloalcanos e aromáticos) e reagem de acordo com reações de craqueamento catalítico conhecidas: reações de quebra de ligação do carbono β , possíveis reações de condensação com anéis aromáticos, ciclização das olefinas e reações de transferência de hidrogênio.

Segundo BARAJAS et al. (2009) a grande vantagem desses modelos é o detalhamento das reações catalíticas. Porém, essas técnicas requerem uma grande quantidade de dados que não estão disponíveis na literatura. Portanto, a modelagem cinética de craqueamento proposta por WEEKMAN e NACE (1970) é a mais usada atualmente.

Nessa abordagem os componentes do petróleo são agrupados de acordo com o seu ponto de ebulição. Os grupos formados são denominados *lumps*. Pode-se encontrar na literatura, diversos modelos cinéticos com diferentes número de *lumps*. O modelo de *2-lumps*, proposto por BLANDING (1953), é o mais simples. Outros modelos mais detalhados foram surgindo, como os de 4, 5, 7, 10 e 12 *lumps*, podendo ser encontrado até mesmo modelos com 19-*lumps*, como o proposto por DEROUIN et al. (1997).

A maioria dos modelos cinéticos contém um único *lump* para representar a

carga na entrada do reator. O uso desses modelos é restrito às alimentações que apresentam a mesma composição da carga para qual foram obtidas as constantes cinéticas. NACE et al. (1971) descreveram os efeitos dos tipos de cargas nas taxas de reações dos modelos cinéticos. A taxa de craqueamento foi maior para cargas ricas em parafinas e/ou naftênicos. Já as cargas ricas em aromáticos propiciaram um decréscimo das taxas de reação e da atividade do catalisador.

JACOB et al. (1976) desenvolveram um modelo cinético em que os parâmetros cinéticos não variam com a composição da carga. Esse modelo é composto por 10-*lumps*, divididos entre aromáticos, aromáticos com substituintes, naftênicos, parafínicos, gasolina e coque. Nesse modelo cinético são incorporados os efeitos da adsorção de aromáticos e o decaimento da atividade do catalisador em função do tempo de residência.

Uma desvantagem desse modelo cinético é o agrupamento do coque e gases leves em um mesmo grupo. Por isso, LAPPAS et al. (1997) propuseram modificações para este modelo cinético através da separação desse grupo em outros 3: coque, GLP e gases secos. Dessa forma, pode-se prever individualmente a formação desses produtos. Para esses pesquisadores a grande vantagem do modelo proposto por JACOB et al. (1976) é ter grupos aromáticos representando a carga, o que é fundamental para uma boa previsão das reações. A parte aromática do gasóleo é uma fração refratária importante que pode influenciar fortemente nas reações de craqueamento. Esse modelo é considerado um dos mais detalhados e, portanto, bastante empregado em diversos estudos.

SECCHI et al. (2001) utilizaram esse modelo para descrever os efeitos dinâmicos de uma unidade FCC de uma refinaria da Petrobrás, REFAP (Refinaria Alberto Pasqualini). Além disso, realizaram uma descrição completa da cinética de combustão de CO em CO_2 .

NAYAK et al. (2005) utilizaram modelos de 4 e 10-*lumps*, com uma abordagem Euleriana-Lagrangiana, para modelar a evaporação de uma gotícula misturada num fluxo gás-sólido. A taxa de evaporação da gotícula é relacionada com a taxa de colisão das partículas, a capacidade de calor específico do sólido e do líquido, o calor latente de vaporização e a temperatura das três fases. Além disso, verificaram que o diâmetro da gotícula influencia na performance do reator, e concluíram que quanto maior a gotícula, menor a conversão catalítica.

ARANDES et al. (2000) desenvolveram um modelo que considera o comportamento do *riser*, regenerador e ciclones, utilizando um modelo cinético de 10-*lumps*

que pode ser utilizado tanto para o estado estacionário quanto para o transiente. Eles obtiveram resultados que se aproximam dos dados experimentais reportados de uma planta industrial.

Nesses estudos foram feitas simulações utilizando o modelo cinético de 10-*lumps*, porém todas são unidimensionais e não consideram precisamente os efeitos da fluidodinâmica nas reações.

As reações de craqueamento catalítico são limitadas pela deposição de coque e adsorção de hidrocarbonetos pesados nos sítios ativos dos catalisadores. Esses fatores diminuem a atividade do catalisador e são estudados por muitos pesquisadores. Existem diversas funções que representam a desativação do catalisador ao longo do *riser*. Alguns autores, consideram essa desativação como função do tempo de residência. Porém, segundo ROSA (2002), medir o tempo de residência, de forma precisa, em simulações tridimensionais, é extremamente complicado. Sendo então a melhor opção, a desativação do catalisador como função da concentração do coque.

A desativação do catalisador é comumente quantificada usando funções empíricas. Em muitos casos, esse fenômeno é modelado por funções exponenciais ou de potência. As funções exponenciais descrevem bem a atividade de um catalisador para tempos de residência maiores que 40s ou 1 min. As funções de potência representam melhor casos em que o tempo de residência é menor, como é o caso de reatores de FCC.

BOLLAS et al. (2007) utilizaram um modelo de 5-*lumps* para estudar os caminhos da desativação do catalisador e adotaram um modelo de desativação seletivo. A atividade do catalisador é calculada como função do tempo de residência (t_c):

$$\phi = t_c^{-n_{nj}} \quad (2.1)$$

Quatro hipóteses diferentes foram estudadas:

- a desativação não seletiva do catalisador, ou seja, todos os expoentes ($-n_{nj}$) da função da atividade do catalisador é o mesmo para todos os reagentes e produtos;
- a desativação do catalisador orientada pelo reagente, o expoente da função da atividade do catalisador foi diferenciada para cada reagente;
- a desativação do catalisador orientada pelos produtos, o expoente da função da atividade do catalisador foi diferenciada para cada produto formado;

- a desativação do catalisador orientada pelo reagente com produção de gás seco via craqueamento térmico. O expoente da função da atividade do catalisador também é diferenciada para cada reagente, com a diferença da hipótese de craqueamento térmico para a produção do gás-seco.

BOLLAS et al. (2007) concluíram que o modelo de desativação do catalisador não seletivo, ou seja, o mesmo para todas as reações, apresenta resultados satisfatórios. O único caso que teve melhoras significativas foi o que possuía a atividade do catalisador específica para cada *lump* que compõem os produtos. Isso significa que as características dos produtos formados influenciam na atividade do catalisador.

CERQUEIRA et al. (1997a) utilizando o modelo cinético de 12-*lumps*, unidimensional, testaram três diferentes funções de desativação do catalisador dados por:

- FORISSIER E BERNARD (1989):

$$\phi_A = \frac{B + 1}{B + \exp(A.C_c)} \quad (2.2)$$

- FORISIER e BERNARD (1991)

$$\phi_B = \exp(-\alpha.C_c) \quad (2.3)$$

- PITAULT et al. (1994)

$$\phi_C = \frac{1}{1 + K.C_c} \quad (2.4)$$

onde C_c é a concentração do coque no catalisador (% em massa), A , B , K , α , são constantes.

A previsão do rendimento do coque e da gasolina foram similares para esses três modelos. Portanto, não é possível determinar qual é o melhor modelo, tornando o critério de decisão os dados disponíveis e/ou tempo computacional.

2.3.2 Craqueamento térmico

O craqueamento térmico atualmente é utilizado para o craqueamento de resíduos das unidade de FCC e da destilação a vácuo. Para SINGH et al (2005) o processo de craqueamento térmico é mais atrativo para alimentação residual (asfaltenos, resinas, etc), pois esse tipo de carga contém uma grande quantidade de metais e outros componentes que desativam o catalisador.

Poucos estudos tratam do craqueamento térmico concomitantemente ao craqueamento catalítico. A maioria dos trabalhos realizados sobre o craqueamento térmico são modelos para processos com condições mais severas, em temperaturas muito elevadas (SINGH et al, 2005). A viscorredução, coqueamento retardado e craqueamento térmico são exemplos desse tipo de processo, e são processos paralelos ao FCC, como mostrado na Figura 2.3.

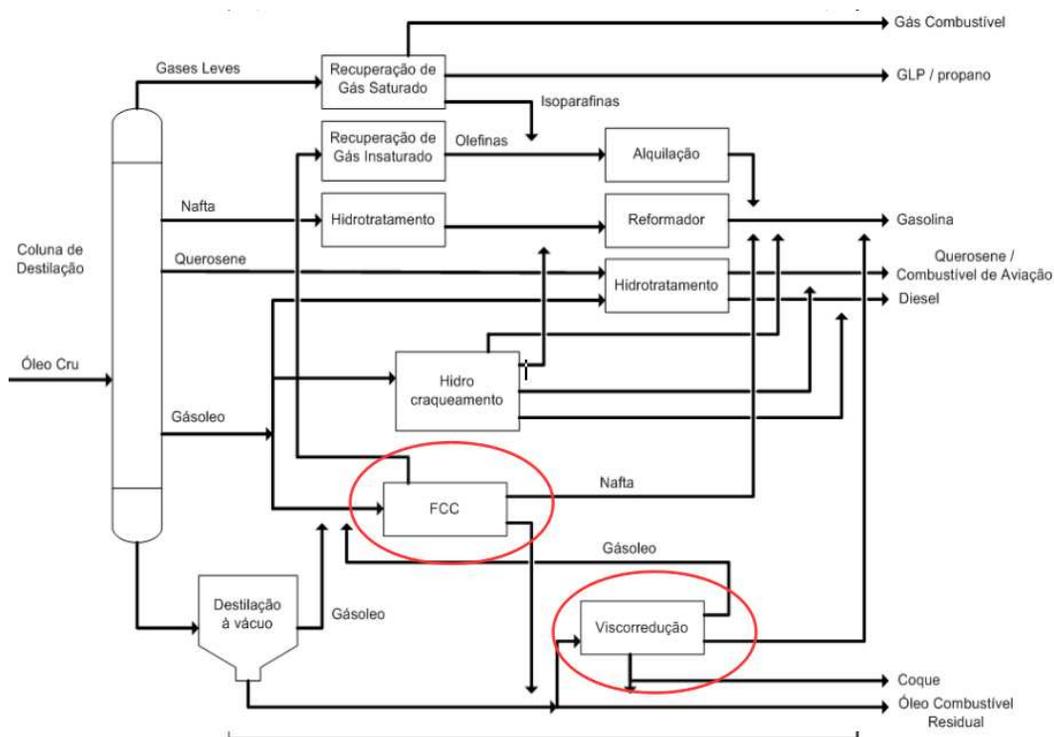


Figura 2.3: Esquema do processo de refino do petróleo ENCICLOPÉDIA BRITÂNICA (2011) adaptado

Porém é fato que o craqueamento térmico ocorre concomitantemente ao craqueamento catalítico. É encontrado na saída do *riser* 2 a 5 % em massa de um grupo denominado gases secos. Segundo (BOLLAS et al., 2007), a produção desse grupo não concorda com o mecanismo de reação via carbocátions, característica das reações de

craqueamento catalítico. Isso indica a ocorrência de um tipo de reação menos favorável, o craqueamento térmico.

SINGH et al (2005) desenvolveram um modelo cinético de 5-*lumps* para craqueamento térmico brando, ou seja, em baixas temperaturas e na qual o coque não é formado, como ocorre em reações que acontecem em temperaturas elevadas e baixas pressões.

HAGELBERG et al. (2001) estudaram o craqueamento catalítico em FCC com um tempo de residência curto. Segundo eles, um menor tempo de residência reduz as reações de craqueamento térmico e as reações de transferência de hidrogênio, o que preserva a olefinicidade dos produtos. Com uma alimentação mais leve que a utilizada comumente, eles estudaram os efeitos da relação catalisador/gasóleo, volume do gasóleo injetado, temperatura e tempo de residência, na qualidade da gasolina.

As reações do processo de craqueamento térmico consistem em reações via radicais. Em condições extremas de calor, a ligação entre os carbonos é quebrada, produzindo radicais livres. Estes radicais livres podem sofrer cisão β , α ou polimerização. Quando ocorre cisão β há formação de α -olefinas. Já as cisões α , produzem metano e radicais livres com carbonos primários e secundários. O resultado das reações de craqueamento térmico resultam em grande quantidade de α -olefina e outras cadeias moleculares pequenas. Ou seja, são produtos de baixa qualidade, pois ocorrem via radicais livres, no qual as reações de isomerização não são favorecidas.

O fato de os produtos obtidos por craqueamento térmico e craqueamento catalítico serem diferentes confirma que estes possuem mecanismo de reações diferentes.

Diante da necessidade em se realizar simulações tridimensionais para os fenômenos que ocorrem no processo de craqueamento catalítico, a contribuição do presente estudo é a realização dessas, utilizando um modelo cinético com um maior número de *lumps* do que os já disponíveis na literatura. Além disso é abordado o craqueamento catalítico juntamente com o craqueamento térmico a fim de ampliar o conhecimento a respeito dessas reações secundárias no processo de FCC.

Capítulo 3

Modelagem Matemática

3.1 Modelagem do escoamento multifásico

Foi aplicada neste estudo a abordagem euleriana tanto para a fase gasosa quanto para fase particulada. Isso implica que as duas fases são tratadas como contínuas e interpenetrantes. Portanto, as equações de transporte para a fase gasosa e a fase particulada, são similares.

O fato de aplicar a equação de Navier-Stokes à fase particulada resulta na necessidade de se determinar a pressão e viscosidade dos sólidos. No presente estudo essas variáveis são tratadas como constantes e não-nulas, como será visto na próxima seção.

As equações transientes que modelam o escoamento gás-sólido, utilizando um sistema de coordenadas generalizadas, são apresentadas a seguir. Todas as equações foram extraídas do ANSYS FLUENT 12.0-Theory Guide.

3.1.1 Equações de transporte

Equação da continuidade

As equações que descrevem a conservação de massa do sistema são descritas pelas seguintes equações:

Fase gasosa:

$$\frac{\partial (\alpha_g \rho_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g) = 0 \quad (3.1)$$

Fase Particulada:

$$\frac{\partial (\alpha_s \rho_s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \vec{v}_s) = 0 \quad (3.2)$$

onde α representa a fração volumétrica, ρ a densidade e \vec{v} a velocidade. A transferência de massa não é considerada entre as fases. Os subscritos g e s indicam respectivamente, a fase gasosa e a fase particulada.

Equação da quantidade de movimento

As equações para o transporte de quantidade de movimento são apresentadas a seguir.

Fase Gasosa:

$$\frac{\partial (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g \vec{v}_g) = -\alpha_g \nabla p + \nabla \cdot \left[\alpha_g \mu_g \left(\nabla \vec{v}_g + \nabla \vec{v}_g^T \right) \right] + \alpha_g \rho_g \vec{g} + \beta (\vec{v}_s - \vec{v}_g) \quad (3.3)$$

Fase Particulada:

$$\frac{\partial (\alpha_s \rho_s \vec{v}_s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s \vec{v}_s \vec{v}_s) = -\alpha_s G \nabla \alpha_s + \nabla \cdot \left[\alpha_s \mu_s \left(\nabla \vec{v}_s + \nabla \vec{v}_s^T \right) \right] + \alpha_s \rho_s \vec{g} + \beta (\vec{v}_g - \vec{v}_s) \quad (3.4)$$

onde α é a fração volumétrica, μ é a viscosidade, \vec{g} a aceleração da gravidade, p é a pressão para a fase gasosa, G é o módulo de elasticidade e β representa a transferência da quantidade de movimento entre as fases, a qual é modelada usando o modelo de arraste de Gidaspow (GIDASPOW et al, 1992). Esse modelo combina o modelo proposto por WEN e YU (1966), para escoamentos diluídos, e a equação de ERGUN (1952), para escoamentos densos. Assim, β é representado por:

- para regiões densas ($\alpha_s \geq 0,2$)

$$\beta = 150 \frac{\alpha_s \mu_g (1 - \alpha_g)}{\alpha_g d_s^2} + \frac{1,75 \rho_g \alpha_s |\vec{v}_s - \vec{v}_g|}{d_s} \quad (3.5)$$

- para regiões diluídas ($\alpha_s < 0,2$)

$$\beta = \frac{3 C_d \alpha_s \rho_g |\vec{v}_s - \vec{v}_g|}{4 d_s} \quad (3.6)$$

onde C_d é o coeficiente de arraste. Quando $Re > 1000$ o coeficiente de arraste é independente do número de Reynolds:

$$C_d = \frac{0,44}{\alpha_s^{2,65}} \quad (3.7)$$

Quando $Re < 1000$ o coeficiente de arraste é determinado da correlação experimental:

$$C_d = \frac{24}{\alpha_s^{2,65} Re} [1 + 0,15 (Re_s)^{0,687}] \quad (3.8)$$

O módulo de elasticidade (G) é usado para ajustar a pressão de sólidos, evitando que a partícula seja compactada. Ou seja, ela é entendida como uma força de repulsão entre as partículas, para manter seu empacotamento máximo. G é expresso pela seguinte relação:

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

G_o é definido como módulo de elasticidade de referência e $\alpha_{s,max}$ é a fração volumétrica máxima ou máximo empacotamento, para a fase granular. Esse valor pode assumir valores entre 0,5 e 0,74 sendo que o mais comum é assumi-lo com o valor de 0,63, segundo o CFX-Solver Modeling.

3.1.2 Equação de conservação de energia

A equação de energia térmica para escoamentos multifásicos e reativas é dada pela seguinte equação:

Fase gasosa:

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

Fase particulada:

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

onde H é a entalpia, T é a temperatura e h_{gs} é o coeficiente de transferência de calor entre as fases. O último termo da Equação 3.10 é referente às reações endotérmicas de craqueamento.

O coeficiente de transferência de calor entre as fases é expresso em função do número de Nusselt (Nu), da condutividade térmica (λ) e do diâmetro da partícula (d_s)

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

O Nu e h_{gs} podem ser constantes, baseados em correlações empíricas. Existem também alguns modelos que podem ser aplicados como: a correlação de Hughmark e a correlação de Ranz-Marshall.

A equação seguinte apresenta a correlação de Ranz-Marshall, que é a aplicada no presente estudo.

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

onde Re é o número de Reynolds e Pr é o número de Prandtl.

3.1.3 Modelos de Turbulência

Os escoamentos podem ser classificados como laminar ou turbulento. No regime laminar, as linhas de corrente são organizadas, e o fluido escoar em camadas, sem que haja mistura entre elas. Já no escoamento turbulento, o fluido escoar de maneira

caótica, devido às flutuações de velocidade. O regime de escoamento é determinado pelo número de Reynolds, que em um tubo é dada pela equação:

$$Re = \frac{\rho_s V_s D_s}{\mu_s} \quad (3.14)$$

Flutuações no perfil de velocidade provocam uma série de efeitos no escoamento. Essas flutuações podem ser de pequenas escalas e alta frequência, que requer um grande esforço computacional. Para reduzir o tempo computacional, ao invés de resolver diretamente essas escalas, calculam-se valores médios, e as novas variáveis que surgem neste procedimento são determinadas através de modelos. As abordagens para o tratamento da turbulência podem ser divididas em três grupos:

- DNS (*Direct Numerical Simulation*)- nenhuma equação adicional é usada, porém requer malhas muito refinadas e um tempo computacional extremamente alto
- LES (*Large Eddy Simulation*)- resolve as grandes escalas diretamente e as menores escalas são modeladas. Possui um custo computacional menor que o DNS, porém maior que o RANS
- RANS (*Reynolds Averaged Navier Stokes*)- resolve quantidades médias no tempo, portanto requer um baixo custo computacional.

Os modelos do tipo RANS resolvem a equação de Navier-Stokes utilizando valores médios. Os processos de obtenção das equações médias geram variáveis adicionais, denominadas de tensores de Reynolds. As equações adicionais para calcular essas novas variáveis definem o tipo de modelo de turbulência. Os modelos de viscosidade turbulenta e de tensores de Reynolds são os mais usados para solução desses termos médios adicionais.

Dentre os modelos de turbulência destacam-se:

- Zero equação ou algébrico
- Duas equações ($k - \epsilon$ e $k - \omega$)

Os modelos de Zero equação consistem em calcular o termo de viscosidade turbulenta, introduzida por J. Boussinesq em 1877, usando modelos algébricos. Para

solução dessa variável muitas teorias semi-empíricas foram propostas. L. Prandtl propôs que o processo turbulento poderia ser visto como um transporte de “agregados” de partículas fluidas para uma região que apresenta velocidade diferente. A distância desse transporte foi denominada comprimento de mistura e pôde ser usada para determinar, de forma algébrica, a viscosidade turbulenta (MUNSON et al., 2007)

Já os modelos de “duas equações” utilizam as equações de transporte para a modelagem de energia cinética turbulenta (k) e outra variável. Os modelos mais adotados são o $k - \epsilon$ e $k - \omega$. O modelo $k - \omega$ utiliza a equação de transporte para calcular a frequência de turbulência (ω) enquanto o $k - \epsilon$ utiliza esta equação para o cálculo da dissipação turbulenta (ϵ).

O modelo de turbulência usada neste estudo é o $k - \epsilon$ padrão. Este é um modelo semi-empírico que tem as equações de transporte para a energia cinética turbulenta (k) e para a taxa de dissipação (ϵ).

O modelo $k - \epsilon$ é baseado no conceito de viscosidade do turbilhão. Desta forma, a viscosidade efetiva é dada por:

$$\mu_g = \mu_{lam,g} + \mu_{turb,g} \quad (3.15)$$

onde $\mu_{lam,g}$ e $\mu_{turb,g}$ são, respectivamente, a viscosidade do gás turbulenta e molecular.

O modelo $k - \epsilon$ assume que a viscosidade turbulenta está relacionada com a energia cinética turbulenta e a taxa de dissipação pela relação:

$$\mu_{turb,g} = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (3.16)$$

onde C_μ é uma constante. Os valores de k e ϵ vem diretamente da equação de transporte diferencial para energia cinética (k) e taxa de dissipação turbulenta (ϵ):

$$\frac{\partial (\alpha_g \rho_g k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g k \vec{v}_g) = \nabla \cdot \left[\alpha_g \left(\mu_{lam,g} + \frac{\mu_{turb,g}}{\sigma_k} \right) \nabla . k \right] + \alpha_g G_k - \alpha_g \rho_g \epsilon \quad (3.17)$$

e

$$\frac{(\alpha_g \partial \rho_g \epsilon)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \epsilon \vec{v}_g) = \nabla \cdot \left[\alpha_g \left(\mu_{lam,g} + \frac{\mu_{turb,g}}{\sigma_\epsilon} \right) \nabla \cdot \epsilon \right] + \frac{\alpha_g \epsilon}{k} (G_k C_{1,\epsilon} - \rho_g \epsilon C_{2,\epsilon}) \quad (3.18)$$

onde, $C_{1,\epsilon}$, $C_{2,\epsilon}$, σ_k e σ_ϵ são constantes e G_k é a energia cinética turbulenta produzida devido ao gradiente de velocidade, a qual é modelada usando:

$$G_k = \mu_{turb,g} + \nabla \vec{v}_g \left(\nabla \vec{v}_g + (\nabla \vec{v}_g)^T \right) \quad (3.19)$$

3.2 Modelos Cinéticos

O método adotado para representar as reações de craqueamento é o proposto por WEEKMAN e NACE (1970). Como mencionado anteriormente, esse método consiste em dividir os componentes da fração de petróleo de acordo com suas características físicas, em grupos denominados *lumps*.

A variação dos componentes envolvidos nas reações químicas devem obedecer a equação seguinte:

$$\frac{\partial (\alpha_g \rho_g Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{v} Y_i) = \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g D_{i,m} \nabla C_{g,i}) + R_i \quad (3.20)$$

onde $C_{g,i}$ é a concentração da espécie i na fase gasosa, $D_{i,m}$ é o coeficiente de difusão da mistura e R_i é a taxa de produção ou consumo das espécies devido às reações de craqueamento.

3.2.1 Modelos Craqueamento Catalítico

A Figura 3.1 apresenta o esquema cinético de 10-*lumps* utilizado. Os componentes da fração de petróleo são divididos de acordo com o ponto de ebulição:

- frações pesadas (acima $342^\circ C$): HFO- naftênicos pesados (Nh), parafínicos pesados (Ph), aromáticos pesados com grupos substituintes (CAh) e aromáticos

pesados (Ah)

- frações leves ($221^{\circ}\text{C} - 342^{\circ}\text{C}$): LFO- naftênicos leves (NI), parafínicos leves (PI), aromáticos leves com grupos substituintes(CAI) e aromáticos leves (AI)
- gasolina ($C_5 - 221^{\circ}\text{C}$): G *lumps*
- coque e gases leves (C_1 a C_4 + coque): C *lumps*.

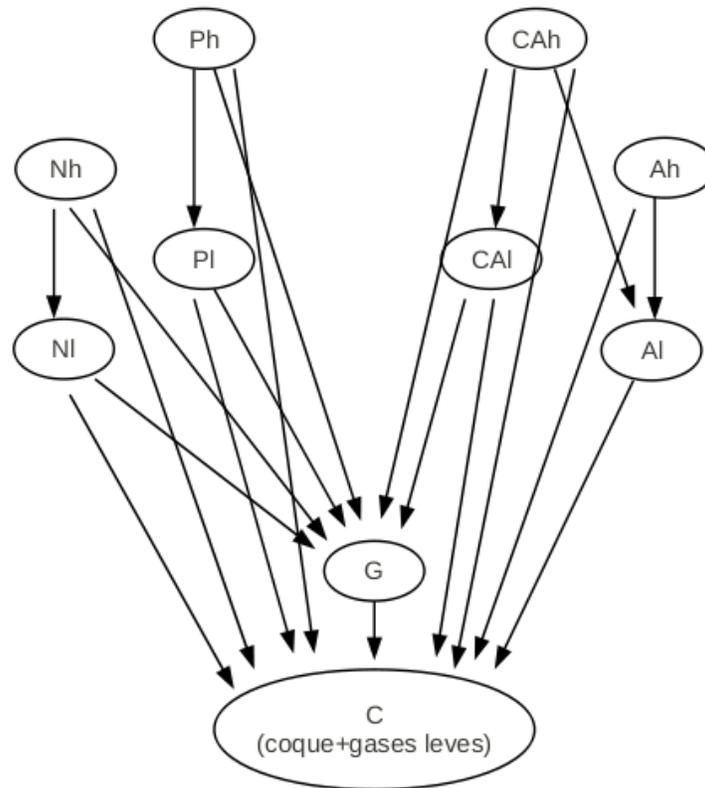


Figura 3.1: Modelo 10-*lumps* adaptado, (JACOB et al., 1976)

A Tabela 3.1 apresenta as propriedades físicas dos grupos envolvidos nas reações. Massa específica, calor específico, viscosidade, condutividade térmica e calor de formação foram dados por NAYAK et al. (2005) e LOPES et al. (2011).

As massas moleculares foram dadas pelo estudo de PITAULT et al. (1994). As propriedades do grupo C são definidas proporcionalmente às quantidade de coque e gases leves presentes. Observando outros estudos, é verificado que cerca de 30% de coque e 70% de gases leves compõem o grupo C. Esta proporção é considerada no

presente estudo para determinar a massa molar deste grupo. Maiores detalhes sobre a definição das propriedades desse grupo são dados no Capítulo 5, na seção 5.1.

Tabela 3.1: Propriedade físicas das espécies

Espécie	Massa molecular ($kg.kmol^{-1}$)	Massa específica ($kg.m^{-3}$)	Calor específico ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	Viscosidade ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)	Condutividade térmica ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Calor de formação ($J.kg^{-1}$)
Ph	400	6,0	2420	$5,00 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-2}$	$5,23 \times 10^{+5}$
Nh	400	6,0	2420	$5,00 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-2}$	$5,23 \times 10^{+5}$
Ah	400	6,0	2420	$5,00 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-2}$	$5,23 \times 10^{+5}$
CAh	400	6,0	2420	$5,00 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-2}$	$5,23 \times 10^{+5}$
Pl	200	2,0	2420	$1,66 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-2}$	$4,22 \times 10^{+5}$
Nl	200	2,0	2420	$1,66 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-2}$	$4,22 \times 10^{+5}$
Al	200	2,0	2420	$1,66 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-2}$	$4,22 \times 10^{+5}$
CAI	200	2,0	2420	$1,66 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-2}$	$4,22 \times 10^{+5}$
G	100	2,0	2420	$1,66 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-2}$	$3,72 \times 10^{+5}$
C	155	420	1150	$1,66 \times 10^{-5}$	$2,50 \times 10^{-2}$	0

As propriedades do catalisador foram dados também por LOPES et al. (2011) e são apresentados na Tabela 3.2.

A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros cinéticos dados por ARBEL et al. (1995):

No modelo de 10-*lumps* de JACOB et al. (1976) todas as reações são de primeira ordem e a taxa de reação é dado por SECCHI et al. (2001):

$$R_i = \varphi \left(\frac{1}{1 + K_h C_{ah}} \right) M_{w,i} \sum_j^9 K_r C_i \quad (3.21)$$

onde φ é a atividade do catalisador devido a deposição do coque na superfície, ρ_s é a massa específica da partícula, K_h é a constante de adsorção, igual a $5,68 \times 10^{-5}$; C_{ah} é a porcentagem mássica de aromáticos pesados, K_r é a constante de reação, $M_{w,i}$ é a massa molar do componente i e C_i é a concentração molar da espécie i .

Tabela 3.2: Propriedades do catalisador

Massa específica ($kg.m^{-3}$)	Calor específico ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	Condutividade térmica ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
1400	1090	0,0454

Tabela 3.3: Parâmetros cinéticos (ARBEL et al., 1995)

Reação	Fator pré-exponencial a (811K) $\times 10^3 (s^{-1})$	Energia de ativação ($J.kmol^{-1}$)
Ph→Pl	60	0,196
Nh→Nl	60	0,196
Ah→Al	60	0,049
CAh→CAI	60	0,196
Ph→G	23	0,611
Nh→G	23	0,939
CAh→G	60	0,685
Ph→C	73	0,099
Nh→C	73	0,149
CAh→C	73	0,149
Ah→C	73	0,198
CAh→Al	60	0,489
Pl→G	60	0,282
Nl→G	60	0,752
CAI→G	60	0,196
Pl→C	73	0,099
Nl→C	73	0,099
Al→C	73	0,050
CAI→C	73	0,010
G→C	42	0,048

A constante de reação é dependente da temperatura e obedece a equação de Arrhenius:

$$K_r = K_r^o \exp\left(\frac{-E_r}{RT}\right) \quad (3.22)$$

onde E_r é a energia de ativação, K_r^o o fator pré-exponencial, R é a constante dos gases e T é a temperatura.

Como citado anteriormente, o rendimento do coque é em geral, 30% do grupo C. Esta proporção também é considerada para a desativação do catalisador, devido a deposição de coque. Assim, somente o coque contido no grupo C é levado em consideração no cálculo de φ dado por NAYAK et al. (2005):

$$\varphi = \frac{B_c + 1}{B_c + \exp(A_c \cdot 0,3 \cdot C_c)} \quad (3.23)$$

onde $0,3C_c$ é a concentração mássica do coque no grupo C. Os valores para as constantes de desativação A_c e B_c são 4,29 e 10,24, respectivamente.

3.2.2 Modelo de Craqueamento Térmico

O estudo da cinética de craqueamento térmico foi feito utilizando tanto o modelo de 10-*lumps* descrito até então, quanto o modelo de 4-*lumps* utilizado por LOPES et al. (2011). Nesses, foi adicionado um grupo denominado gás seco (DG). Novas taxas de reação também foram incorporadas para considerar o craqueamento térmico das frações pesadas formando gás seco.

Para a abordagem das reações de craqueamento térmico que ocorrem no *riser*, é adicionado um grupo denominado gás seco ($C_1 - C_2$ e H_2S). As reações que formam esse grupo são independentes da atividade do catalisador, portanto representam somente as reações de craqueamento térmico.

Então as taxas de reação para as reações de craqueamento térmico são dadas pela equação:

$$R_i = M_{w,i} \sum_j^9 Kr.C_i^n \quad (3.24)$$

Sendo, $n=1$ para as reações de craqueamento catalítico e $n=2$ para as reações de craqueamento térmico.

A massa molar do gás seco foi determinada por PEIXOTO e MEDEIROS (2001) e as demais propriedades foram consideradas as mesmas que as do grupo de gases leves aplicadas por LOPES et al. (2011), como apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Propriedades físicas do gás seco

Espécie	Massa molecular ($kg.kmol^{-1}$)	Massa específica ($kg.m^{-3}$)	Calor específico ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	Viscosidade ($kg.m^{-1}.s^{-1}$)	Condutividade térmica ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Calor de formação ($J.kg^{-1}$)
DG	18,4	0,8	1090	$1,66 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^4$

BOLLAS et al. (2007) aplicam um modelo cinético de 5-*lumps* (4-*lumps*+ DG) para estudar a atividade do catalisador. Neste estudo são estimados os parâmetros

cinéticos deste modelo considerando o craqueamento catalítico com o craqueamento térmico. Os parâmetros cinéticos das reações de craqueamento térmico dados por eles são utilizadas pelo presente trabalho e estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Parâmetros cinéticos do craqueamento térmico (BOLLAS et al., 2007)

Reação	Fator pré-exponencial $\times 10^3 (kg.mol^{-1}.s^{-1})$	Energia de ativação $(J.kmol^{-1})$
(Ph, Nh, Ah, CAh, Pl) \rightarrow DG	60	0,196
(Ni, CAI, AI) \rightarrow DG	60	0,282
G \rightarrow DG	42	0,048
C \rightarrow DG	42	0,048

O esquema da Figura 3.2 representa o modelo cinético de 4-*lumps* utilizado no estudo de LOPES et al. (2011). Esse modelo é proposto por FARAG et al. (1994) e segundo eles as reações de craqueamento da gasolina (*overcracking*) em coque e gases leves podem ser desconsideradas.

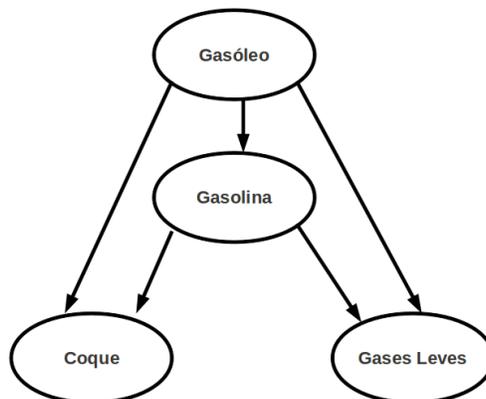


Figura 3.2: Modelo cinético de 4-*lumps* utilizado por LOPES et al. (2011)

O esquema da Figura 3.3 representa o modelo cinético de 4-*lumps* modificado pela adição deste novo grupo.

O mesmo grupo foi adicionado ao modelo cinético de 10-*lumps* como mostra a Figura 3.4.

Com esses modelos foi possível prever as taxas das reações térmicas e onde elas são mais suscetíveis a ocorrer.

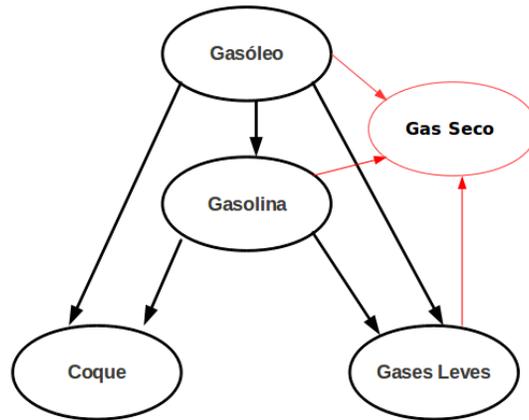


Figura 3.3: Adaptação do modelo cinético de 4-*lumps*, 5-*lumps*

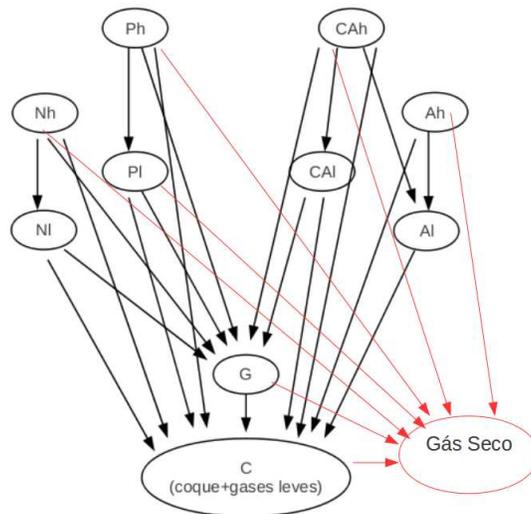


Figura 3.4: Adaptação do modelo cinético de 10-*lumps*, 11-*lumps*

Capítulo 4

Simulações

As simulações foram realizadas no *software* Ansys CFX versão 12. A geometria e a malha do *riser* foram desenvolvidas no pacote de ICEM. Foram geradas malhas hexaédricas e não estruturadas. Entende-se por malha não estruturada, malhas não ordenadas e que portanto, podem ser aplicadas a qualquer geometria. Uma vez criada a malha, esta é exportada para o CFX. No programa CFX-PRE determina-se as propriedades dos materiais, as condições de contorno e as equações a serem resolvidas no CFX-SOLVER. O CFX usa o método dos volumes finitos para o cálculo das variáveis. Os resultados obtidos podem ser visualizados no CFX-POST. A Figura 4.1 esquematiza a metodologia utilizada.

O processo simulado trata-se de um sistema gás-sólido, transiente, turbulento, modelado segundo a abordagem Euleriana-Euleriana, com transferência de calor e reações químicas.

Neste estudo, simulações uni e tridimensionais foram realizadas. Dados obtidos na literatura foram inicialmente testados em simulações unidimensionais, para então serem aplicados às simulações tridimensionais.

4.1 Condições operacionais

Para tornar possível a comparação com os dados experimentais apresentados por DEROUIN et al. (1997), ALI et al. (1997) e ARANDES et al. (2000), as condições operacionais aplicadas no presente estudo são as mesmas usadas por eles, e estão apresentadas na Tabela 4.1.

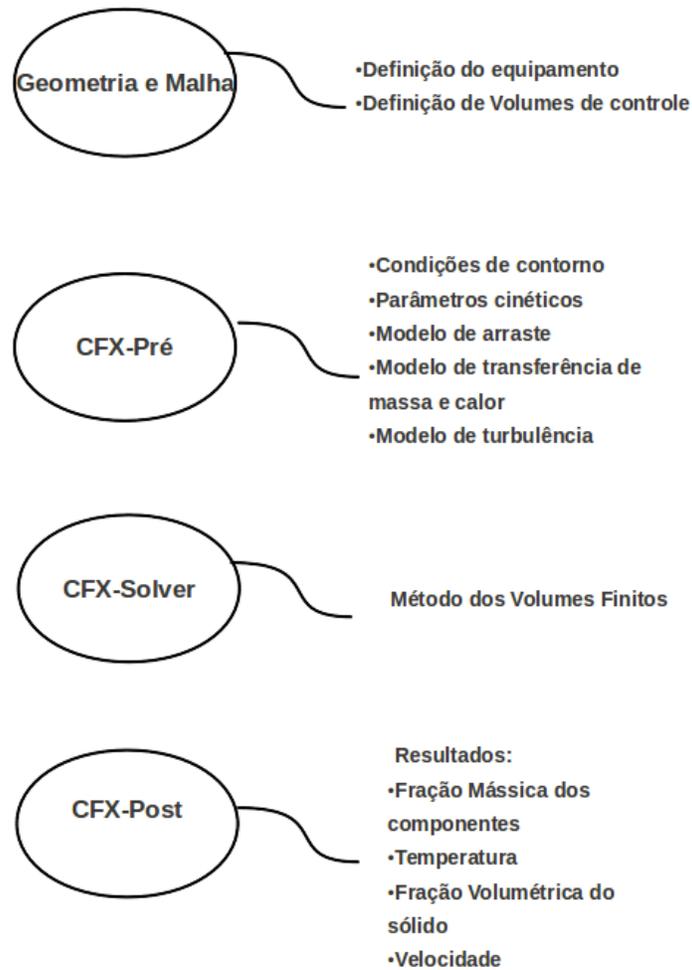


Figura 4.1: Metodologia utilizada

Tabela 4.1: Condições operacionais

	DEROUIN et al. (1997)	ALI et al. (1997)	ARANDES et al. (2000)
Fluxo mássico da alimentação ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)	20	40	48
Temperatura de entrada do catalisador (K)	900	900	950
Temperatura de entrada da alimentação (K)	600	500	500
Vapor d'água(%)	0.03	0,03	0,02
Relação gasóleo/catalisador (C/F)	7	7	7

A composição mássica da fração de petróleo inicial é 0,1 para o *lump* Pl e o restante é igualmente dividida entre os quatros *lumps* que representam a fração pesada (Ah, CAh, Ph e Nh).

4.2 Simulações unidimensionais

As simulações unidimensionais, por requererem um esforço computacional menor, geram resultados mais rápidos que as simulações tridimensionais. Por isso elas foram usadas para testar parâmetros cinéticos e propriedades físicas dos componentes. Pois nem todas essas constantes são encontradas em um único estudo. Uma vez obtidos resultados condizentes com o esperado, as constantes e modelos foram aplicados às simulações tridimensionais.

A malha utilizada para realizar os testes dos parâmetros encontrados na literatura contém 200 elementos de controle distribuídos ao longo da altura do *riser*. Foram simuladas 20 reações de craqueamento catalítico, como é mostrado pela Figura 3.1, nas condições operacionais dadas por ALI et al. (1997) e apresentadas na Tabela 4.1, e em regime transiente, por um tempo total de 10 segundos.

4.3 Simulações Tridimensionais

A geometria e a malha utilizadas são as mesmas utilizadas por LOPES et al. (2011) e estão mostradas nas Figuras 4.2 e 4.3

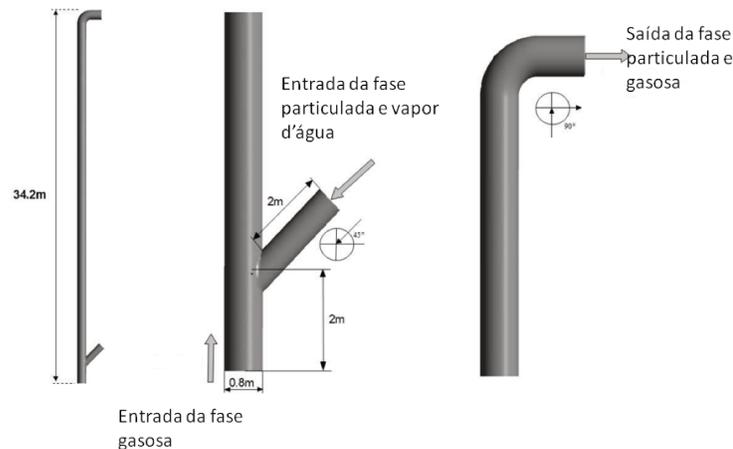


Figura 4.2: Geometria utilizada do *riser* (LOPES et al., 2011)

A malha é composta por 683.171 volumes de controle hexaédricos. O tempo total de simulação foi de 15 segundos, no qual os últimos 5 segundos foram considerados

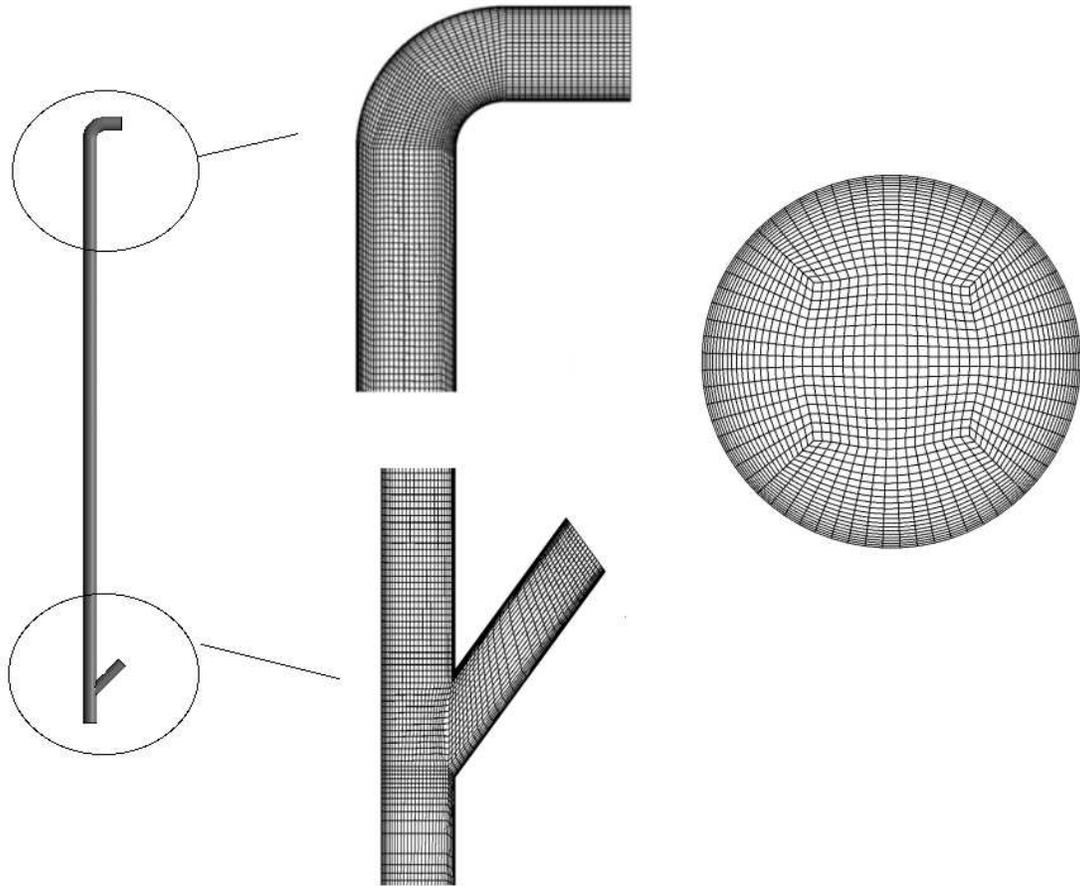


Figura 4.3: Malha numérica

para o cálculo da média dos valores. Foi usado um passo de tempo de 10^{-3} segundos, com o máximo de dez interações por passo de tempo e critério de convergência de 10^{-4} RMS (root mean square). As simulações foram realizadas utilizando 8 processos em paralelo, utilizando nós computacionais de um *cluster* com 8 núcleos de 3 GHz e 16 GB de memória RAM cada.

Como mostra a Figura 4.2, a carga vaporizada misturada com o vapor d'água é injetada no fundo do reator e a entrada lateral é usada para a alimentação do catalisador quente. De acordo com ALI et al. (1997), em 0,1 segundos ocorre a completa vaporização da carga, o que representa apenas 3% do tempo de residência do *riser*. Portanto, é assumido vaporização instantânea no presente estudo. A condição de não escorregamento nas paredes foi usada em ambas as fases.

O conjunto de simulações foram divididas em duas partes:

Tabela 4.2: Dimensões do *riser* simulado

Riser	
Altura	34.2m
Diâmetro	0.8m
Entrada secundária	
Diâmetro	0.8m
Comprimento	2.0m

- Parte 1: Foram modeladas somente as reações de craqueamento catalítico e usadas as três condições operacionais apresentada na Tabela 4.1.
- Parte 2: Foram simuladas reações de craqueamento catalítico utilizando o modelo cinético de 4 e 10-*lumps*, juntamente com as reações de craqueamento térmicos e somente usado as condições operacionais dados por ALI et al. (1997).

Na Parte 2 foram utilizadas duas geometrias diferentes da apresenta na Figura 4.2 : uma sem a entrada lateral e uma com entrada lateral, como a apresentada na Figura 4.2, porém com seção quadrada. Estas geometrias estão representadas na Figura 4.4

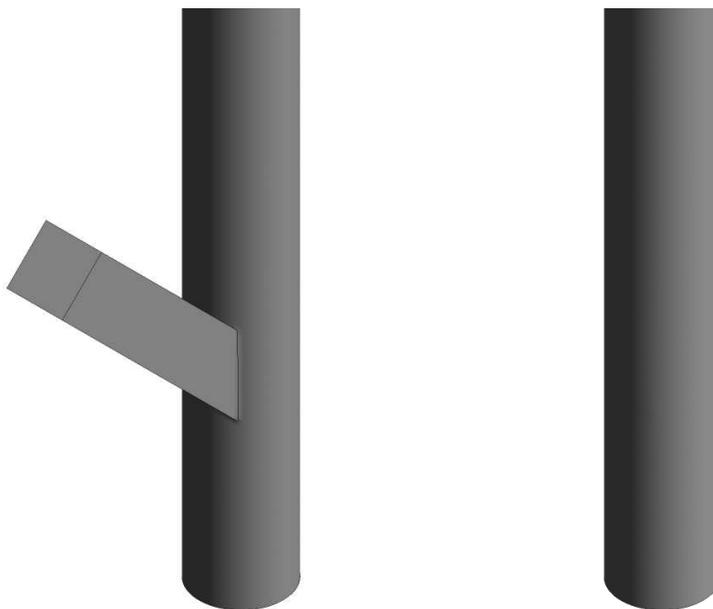


Figura 4.4: Geometrias utilizadas na Parte 2.

Além dessas duas geometrias diferentes, também é analisado um caso em que a componente radial e angular da velocidade de entrada das partículas de catalisador possui valor de $-1m.s^{-1}$ e $2m.s^{-1}$, respectivamente.

Os resultados dessas simulações são apresentados no Capítulo 5.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Parte 1: Craqueamento catalítico

Simulações Unidimensionais

Para a simulação do processo de craqueamento é necessário definir as constantes cinéticas e as propriedades físicas das espécies e do catalisador. Na literatura são encontrados diferentes valores para esses parâmetros, pois eles são determinados experimentalmente, sendo influenciados por diversos fatores. Por isso, foram realizadas simulações unidimensionais- que requerem pouco tempo computacional- para verificar quais dessas constantes cinéticas e propriedades dos grupos apresentam melhor perfil das frações mássicas dos produtos, utilizando os modelos matemáticos pré-definidos. Os dados cinéticos testados foram obtidos dos estudos de NAYAK et al. (2005), ARANDES et al. (2000), ALI et al. (1997) e ARBEL et al. (1995) e os resultados previstos para as frações mássicas de gasolina e coque estão apresentados na Figura 5.1.

Como pode ser observado, utilizando os valores das constantes cinéticas dados por NAYAK et al. (2005), ARANDES et al. (2000) e GROSS et al. (1976) as quantidades previstas para os grupos G (gasolina) e C (coque + gases leves) ficaram muito próximos entre si, o que não é esperado em reações de craqueamento catalítico. As simulações utilizando os valores dados por ARBEL et al. (1995) resultaram em quantidades mais condizentes com o esperado e com os valores encontrados em outros estudos. Desta forma, optou-se pelo uso desses valores para a realização dos testes das propriedades físicas do grupo C e das simulações tridimensionais. Os valores desses parâmetros foram apresentados na Tabela 3.3, Capítulo 3, enquanto os valores dados pelos demais autores

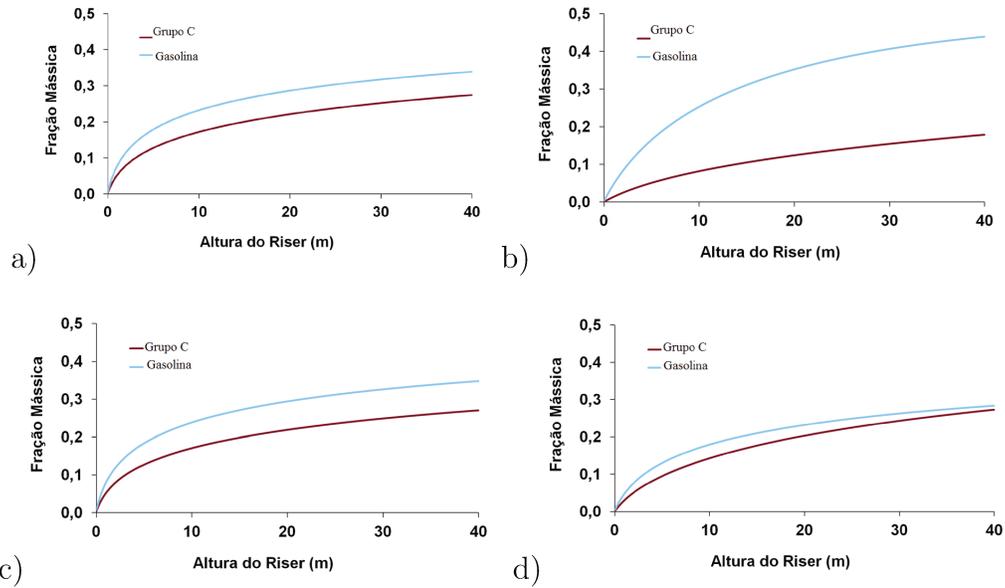


Figura 5.1: Comparação dos parâmetros cinéticos encontrados na literatura dados por a) ARANDES et al. (2000) b) ARBEL et al. (1995) c) NAYAK et al. (2005) d) GROSS et al. (1976)

são mostrados no anexo.

Foram testados diferentes valores para a massa específica e a massa molecular do grupo C, já que tais propriedades não estão disponíveis na literatura revisada. Para determiná-las foram feitas três suposições: que as propriedades do coque predominam, que as propriedades dos gases leves predominam ou que as propriedades do grupo C são proporcionais à quantidade de coque e gases leves esperada. Portanto os valores utilizados para a massa molecular foram, 50 kg.mol^{-1} (igual à do gases leves), 155 kg.mol^{-1} (proporcional à composição no grupo C) e 400 kg.mol^{-1} (igual à do coque) e para a massa específica $0,8 \text{ kg.m}^{-3}$ (igual à do gases leves), 420 kg.m^{-3} (proporcional à composição esperada para o grupo C) e 1400 kg.m^{-3} (igual à do coque).

O perfil das frações mássicas do coque e da gasolina para cada uma das suposições estão apresentados na Figura 5.2.

O perfil que mais se aproxima do esperado é o que utiliza as propriedades proporcionais a quantidade de coque e gases leves, pois apresenta um rendimento esperado dos principais produtos das reações de craqueamento (coque e gasolina).

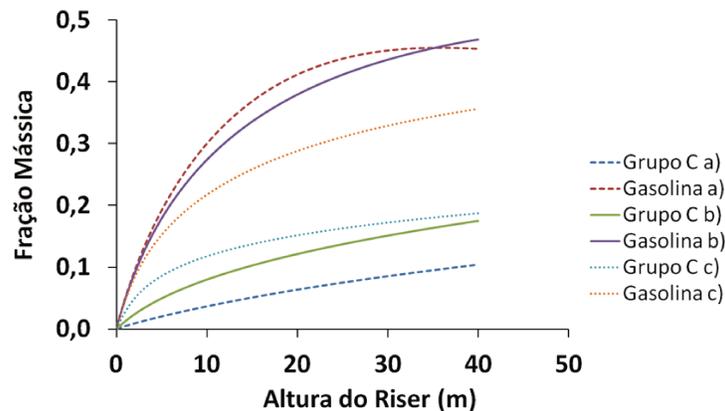


Figura 5.2: Comparação dos resultados com propriedades diferentes a) igual aos gases leves b) proporcional à quantidade de coque e gases leves presente no grupo c) igual ao coque.

Simulações Tridimensionais

Os resultados previstos utilizando três diferentes condições operacionais (ARANDES et al., 2000; ALI et al., 1997; DEROUIN et al., 1997), mostrados Tabela 4.1, são apresentados a seguir.

As fases gasosa e particulada não estão distribuídas uniformemente no interior do *riser*, tornando as simulações tridimensionais fundamentais para uma correta previsão do rendimento das reações e do comportamento fluidodinâmico. Na Figura 5.3 é mostrado a fração de sólidos em seções transversais ao longo do comprimento do *riser* a 5, 10 e 25 m em relação a entrada.

Pode-se observar que para os três casos, a distribuição das partículas é menos uniforme na região mais próxima a entrada (5m), onde elas estão mais concentradas na parede e no centro do *riser*. Esse comportamento dos sólidos resulta em gradientes de temperatura e concentração que podem ocasionar reações indesejáveis, como o craqueamento térmico e diminuição da atividade do calisador. Um estudo mais aprofundado sobre a região de entrada e sua relação com as reações secundárias é apresentado na Seção 5.2.

A concentração das partículas na parede e no centro diminui ao longo do *riser*, em todos os casos, sendo que para as condições operacionais dados por (DEROUIN et al., 1997) a seção transversal na altura de 25m apresenta um campo de fração volumétrica mais homogêneo em relação aos demais casos. Portanto pode-se inferir que a distribuição das partículas de catalisador é fortemente influenciada pelas condições de

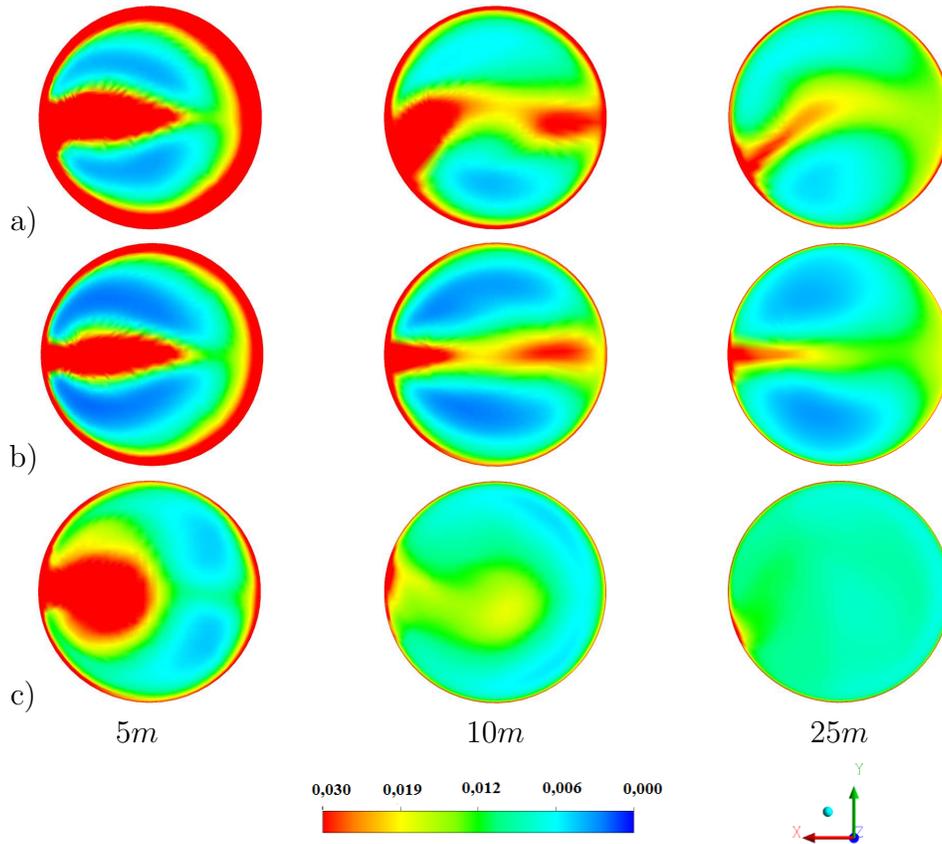


Figura 5.3: Campos de fração volumétrica das partículas a) Caso ALI et al. (1997) b) Caso ARANDES et al. (2000) c) Caso DEROUIN et al. (1997)

entrada das fases gasosa e particulada.

A Figura 5.4 apresenta os vetores da velocidade do catalisador em planos transversais a uma altura de $5m$, para cada um dos casos- ARANDES et al. (2000), DEROUIN et al. (1997) e ALI et al. (1997). Pode ser notado que uma maior velocidade na entrada dos sólidos provoca uma tendência de maior acúmulo na região da parede do *riser*. Assim, pelo fato da velocidade de entrada da fase particulada no estudo realizado por DEROUIN et al. (1997) apresentar menor valor, esse apresentou uma melhor distribuição dos sólidos ao longo de todo o *riser*.

Para validar uma simulação, deve-se analisar os aspectos fluidodinâmicos e químicos obtidos com valores experimentais. Para todos os casos simulados foram analisados os perfis de massa específica, velocidade e temperatura do fluido, grau de conversão e rendimento dos produtos.

Como os perfis fluidodinâmicos foram similares para todos os casos, são apresentados no presente estudo somente os obtidos com as condições dadas por ARANDES

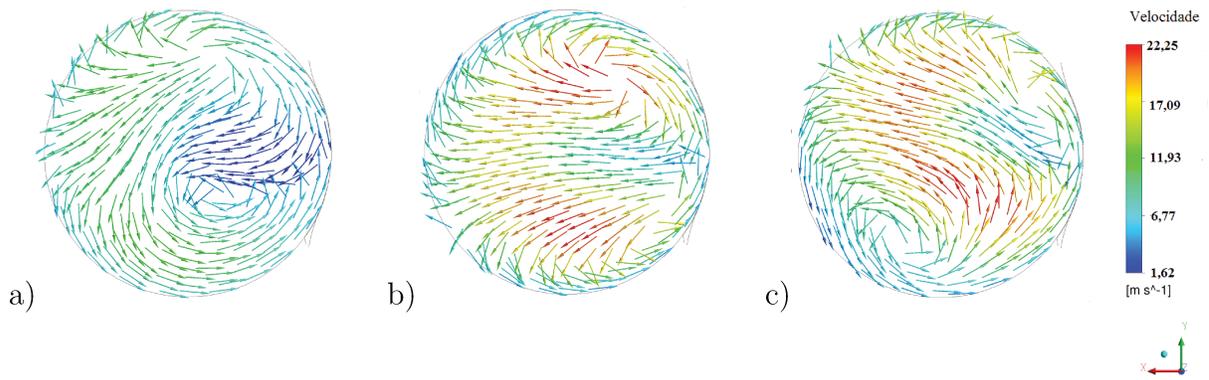


Figura 5.4: Vetores da velocidade das partículas: a) Caso DEROUIN et al. (1997) b) Caso ALI et al. (1997) c) ARANDES et al. (2000)

et al. (2000).

Após o contato com o catalisador quente, o gasóleo é vaporizado, dando início às reações de craqueamento. As moléculas pesadas são quebradas em moléculas mais leves e, portanto, a massa específica do fluido diminui ao longo do reator. Como consequência, a expansão dos gases é provocada, aumentando a velocidade do fluido, como é mostrado na Figura 5.5. Esses pontos representam os valores médios calculados em diversos planos transversais ao longo da altura.

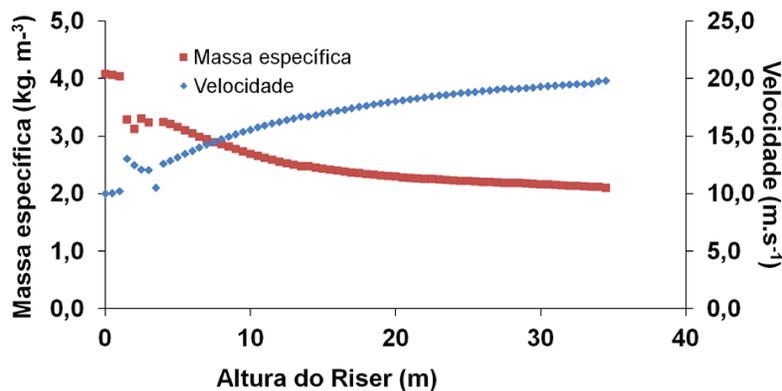


Figura 5.5: Valores médios da densidade e da velocidade da fase gasosa em seções transversais ao longo do *riser*

A temperatura do gás inicialmente aumenta devido o contato com o catalisador quente vindo do regenerador, atingindo um valor máximo na região de entrada. Esse calor absorvido pelo fluido é suficiente para vaporizar a carga e dar início as reações de craqueamento. Como essas reações são endotérmicas, a temperatura do fluido tende

a diminuir. A Figura 5.6 mostra os valores médios da temperatura da fase gasosa, confirmando o caráter endotérmico das reações. Nela estão plotados os valores médios de temperatura do fluido nos planos transversais ao longo do *riser*.

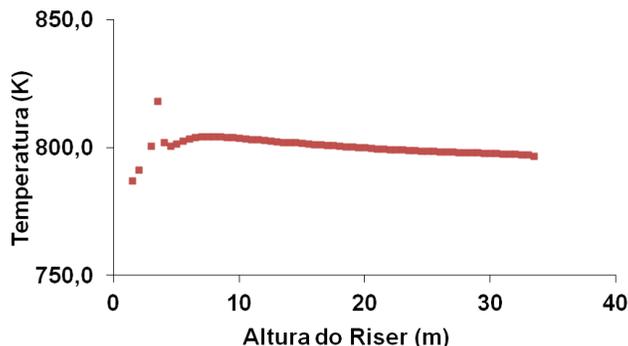


Figura 5.6: Valores médios da temperatura da fase gasosa em seções transversais ao longo do *riser*

Os dados experimentais obtidos por ARANDES et al. (2000) em um *riser* com a mesma altura que a geometria utilizada no presente estudo, foram comparados aos resultados da simulação. Pode ser visto na Tabela 5.1, que os resultados previstos obtidos na saída do reator, ficaram próximos aos valores obtidos experimentalmente, principalmente a gasolina. O desvio significativo observado, do grupo C, deve-se ao fato desse ser composto por componentes com propriedades muito diferentes entre si, como explicado anteriormente.

Tabela 5.1: Valores experimentais dados por ARANDES et al. (2000) comparados com os resultados simulados

	planta	10- <i>lumps</i>	desvio relativo (%)
G (% em massa)	44,11	43,67	0,98
C (% em massa)	24,41	17,94	-26,50
HFO (% em massa)	10,24	15,25	48,93
LFO (% em massa)	21,24	23,14	8,94
Temperatura (K)	788,00	807,00	2,41
Conversão (%)	68,52	77,6	13,25

G= gasolina, C= coque+gases secos, HFO= Ah, Ph, Nh, CAh , LFO= Al, Pl, NI, CAI

DEROUIN et al. (1997) também reportaram dados experimentais, obtidos em um *riser* comercial. Com as mesmas condições operacionais utilizadas por eles, foram previstos o grau de conversão e o rendimento da gasolina. A comparação entre os

resultados numéricos e experimentais, ambos obtidos ao longo de uma linha central do *riser*, é mostrada na Figura 5.7.

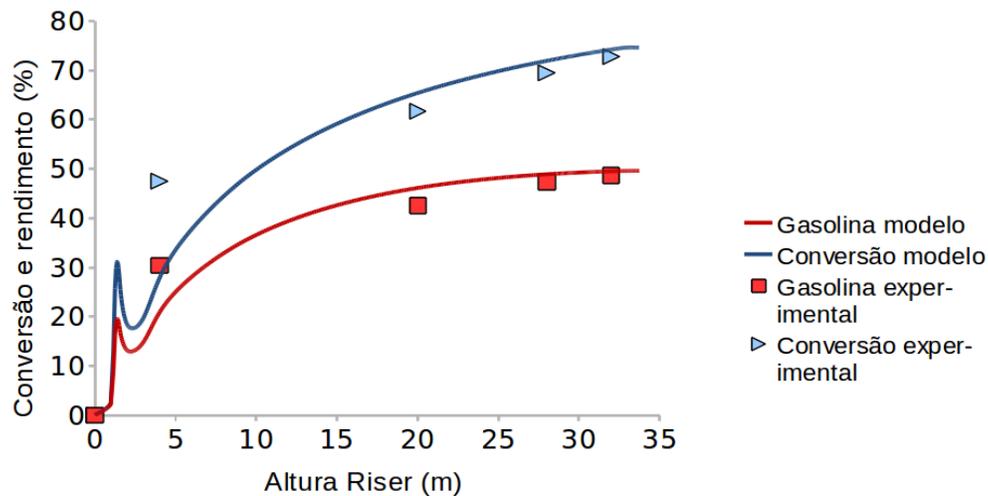


Figura 5.7: Valores experimentais dados por DEROUIN et al. (1997) comparados com o resultado previsto pelo modelo cinético de 10-*lumps*, em uma linha central do *riser*

Observa-se que os resultados previstos são próximos dos obtidos experimentalmente, havendo um maior desvio na região de entrada do reator. Uma das justificativas para esse desvio pode ser a geometria de entrada do reator utilizado por DEROUIN et al. (1997) ser diferente da geometria de entrada utilizada no presente estudo.

Comparação entre os modelos cinéticos de 4-*lumps* e 10-*lumps*

Como mencionado no Capítulo 2, LOPES et al. (2011) destacaram a importância das simulações tridimensionais usando um modelo cinético de 4-*lumps*, obtendo bons resultados fluidodinâmicos e cinéticos. Como o presente estudo é uma extensão do trabalho realizado por eles, foi estudado a importância da utilização de um modelo cinético com um número de *lumps* maior, além da possibilidade de utilizá-lo para diferentes cargas. Para isso foi realizada uma comparação entre os resultados previstos por ambos os modelos e os obtidos experimentalmente por ALI et al. (1997).

A Tabela 5.2 mostra que não há desvios significativos entre os resultados obtidos tridimensionalmente, usando o modelo de 4-*lumps* e o modelo de 10-*lumps*. Ambos concordam muito bem com os dados experimentais. Vale ressaltar que o valor obtido para o coque utilizando o modelo cinético de 10-*lumps* obedece a proporção mencionada nas seções anteriores, ou seja 30% do grupo C.

Tabela 5.2: Dados experimentais ^a e valores previstos utilizando os modelos cinéticos de 4 e 10-*lumps*

	ALI et al. (1997)	4- <i>lumps</i>	10- <i>lumps</i>
Gasolina (%)	43,90	44,00	43,50
Coque (%)	5,80	6,60	4,80
Temperatura(K)	795,00	780,00	796,00

^a Valores reportados da saída do *riser*.

Analisando os modelos cinéticos apresentados no Capítulo 3, Seção 3.2, pode ser observado que o modelo de 4-*lumps* proposto por FARAG et al. (1994), que é o usado no estudo de LOPES et al. (2011) desconsidera o craqueamento da gasolina. Então, a curva do rendimento da gasolina nunca diminui, estabilizando somente quando a atividade do catalisador atinge seu limite ou os reagentes são completamente consumidos, o que não é verificado na realidade. Já o modelo cinético de 10-*lumps* usado neste estudo, considera o craqueamento da gasolina, formando gases leves e coque.

Para verificar a consequência dessa diferença entre os modelos, foram realizadas simulações unidimensionais utilizando uma geometria de um *riser* hipotético com 200 m de altura e as mesmas condições operacionais dadas por ALI et al. (1997). O intuito dessas simulações era que a mistura reacional permanecesse mais tempo no interior do *riser*, possibilitando avaliar o craqueamento da gasolina.

A Figura 5.8 apresenta o rendimento do coque e da gasolina em função do tempo de residência. Como pode ser observado, para tempos de residência acima de 3 segundos o rendimento da gasolina diminui, devido ao craqueamento desse composto formando o coque. O modelo cinético de 4-*lumps* não apresenta o mesmo comportamento, a gasolina continua sendo produzida, independentemente do tempo de residência.

Em geral, o tempo de residência da mistura reacional no *riser* é menor que 3 segundos. Porém esse tempo de residência pode ser influenciado por vários fatores, como por exemplo a geometria do reator. De acordo com HARRIS et al. (2003), mudando a configuração de saída a taxa de refluxo pode aumentar e desta forma aumentar o tempo de residência. CHAN et al. (2010) testaram três tipos diferentes de configuração de saída e verificaram que o tempo de residência média dessas geometrias foram: 0,11; 0,89 e 4,02. Para esse último caso, o modelo cinético de 4-*lumps* não representaria bem a realidade.

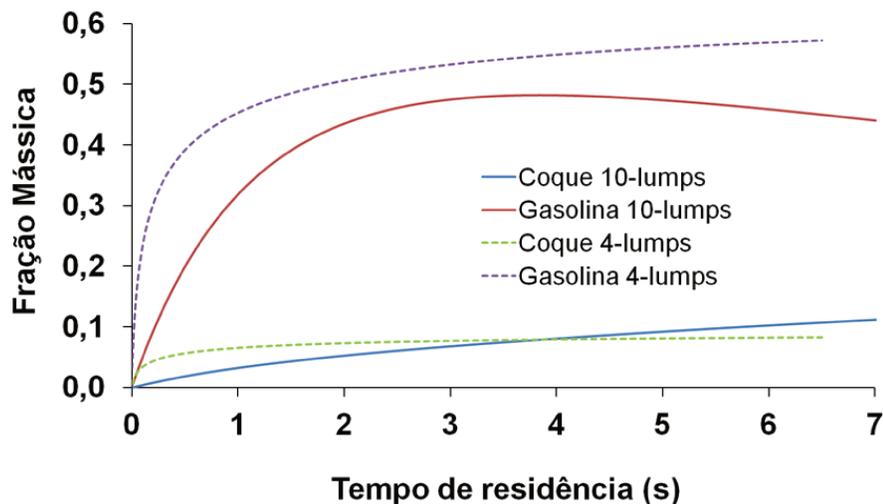


Figura 5.8: Comparação do perfil da fração mássica da gasolina e coque entre os modelos cinético de 4 e 10-*lumps*.

5.2 Parte 2: Craqueamento térmico e catalítico

Em regiões em que a temperatura é muito alta, além do craqueamento catalítico, ocorrem as reações de craqueamento térmico. Essas reações são indesejáveis já que são responsáveis pela formação de produtos que não possuem interesse comercial. Para observar em que condições e quais locais são mais favoráveis para que ocorram as reações de craqueamento térmico, foi proposto um grupo adicional ao modelos cinéticos de 4-*lumps* e 10-*lumps*. O esquema cinético, foi ilustrado no Capítulo 3, seção 3.2 e as condições de contorno são as mesmas utilizadas por ALI et al. (1997), apresentadas na Tabela 4.1.

Simulações das reações catalíticas e térmicas utilizando o modelo cinético de 4-*lumps* adaptado

Como mencionado na seção anterior, a distribuição das partículas de catalisador não é uniforme, principalmente na região próxima a entrada. A Figura 5.9 apresenta os campos de fração volumétrica do catalisador e temperatura da fase gasosa em um plano vertical. É observado que, de fato, na região próxima a entrada do catalisador, esses concentram-se mais no centro e, conseqüentemente nessas regiões (e próximas a elas) a temperatura do fluido apresenta um valor mais elevado, por volta de 800K.

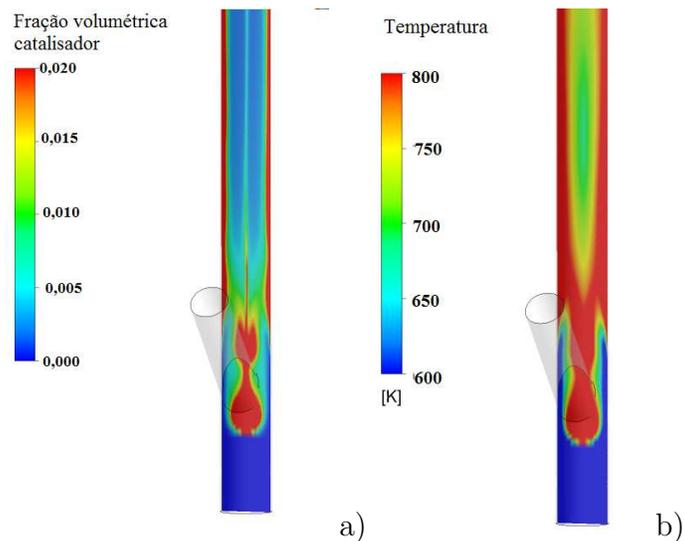


Figura 5.9: a) Campo de temperatura b) Campo da fração volumétrica do catalisador no *riser*

Os perfis de algumas das taxas de reação do craqueamento térmico e catalítico estão apresentados na Figura 5.10. O craqueamento térmico é representado pela Figura 5.10a, que apresenta a taxa de reação do gasóleo formando gás seco e pela Figura 5.10b que apresenta a taxa de reação da gasolina formando gás seco. Enquanto o craqueamento catalítico é representado pela reação de gasóleo formando gasolina, Figura 5.10c.

Pode ser observado pela Figura 5.10.a, que a taxa da reação do gasóleo formando gás seco (craqueamento térmico) é muito menor na região em que é alta a concentração das partículas de catalisador. A Figura 5.10.b, apesar de representar uma reação de craqueamento térmico (gasolina para gás seco), apresenta o mesmo padrão da taxa de reação de craqueamento catalítico. Isso ocorre porque a taxa da reação é diretamente proporcional à concentração de gasolina presente, e esta só é formada de forma catalítica, ou seja, na presença de catalisador. Desta maneira, a taxa de reação de craqueamento térmico apresentada na Figura 5.10.b aparenta uma falsa dependência com a concentração de catalisador. E como esperado, a taxa da reação do gasóleo formando gasolina (craqueamento catalítico) ocorre nas regiões de maior concentração de catalisador (Figura 5.10.a).

Analisando a Figura 5.10, pode-se supor que uma melhor distribuição do catalisador na região de entrada do *riser* resultaria em uma melhor distribuição da temperatura, podendo conseqüentemente diminuir as reações de craqueamento térmico.

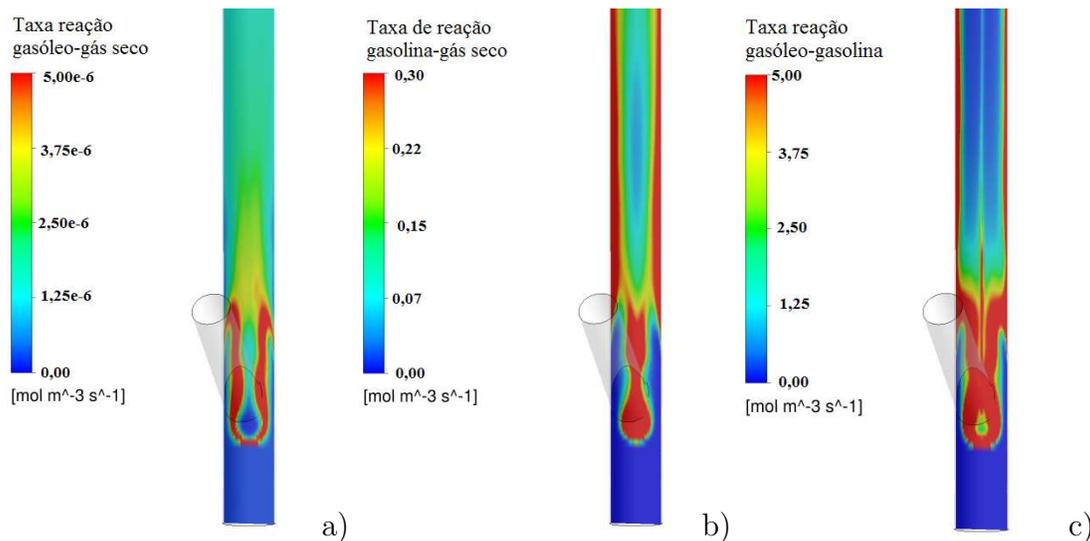


Figura 5.10: a) Taxa de reação do gasóleo formando gás seco b) Taxa de reação da gasolina formando gás seco c) taxa de reação do gasóleo formando gasolina

Simulações das reações catalítica e térmica utilizando o modelo cinético de 10-*lumps* adaptado

Aplicando-se a mesma abordagem utilizada com o modelo de 4-*lumps*, as reações de craqueamento térmico foram acopladas ao modelo cinético de 10-*lumps* através da inclusão de um grupo adicional denominado gases secos. Esse modelo foi utilizado para analisar a influência da distribuição das partículas de catalisador sobre as reações de craqueamento térmico. Para isso foram propostos quatro casos:

- Caso 1: as partículas de catalisador e a fração de petróleo entram juntos por uma única entrada no fundo do *riser* (Figura 4.4b).
- Caso 2: a geometria das entradas das partículas de catalisador e fração de petróleo são as mesmas utilizadas nas simulações anteriores: entrada lateral de partículas e pelo fundo do reator a carga de petróleo vaporizado (Figura 4.2).
- Caso 3: a geometria da entrada lateral é de seção quadrada (Figura 4.4a), e todas as demais condições são as mesmas utilizadas no Caso 2.
- Caso 4: mesma geometria do Caso 2, porém a velocidade das partículas de catalisador possuem também uma componente angular pela entrada lateral.

O Caso 1 representa uma situação hipotética, em que é possível obter uma mistura perfeita entre as fases. Portanto ela pode ser utilizada como referência para

análise dos demais casos. A distribuição das partículas de catalisador e de temperatura para cada caso, são apresentados na Figura 5.11.

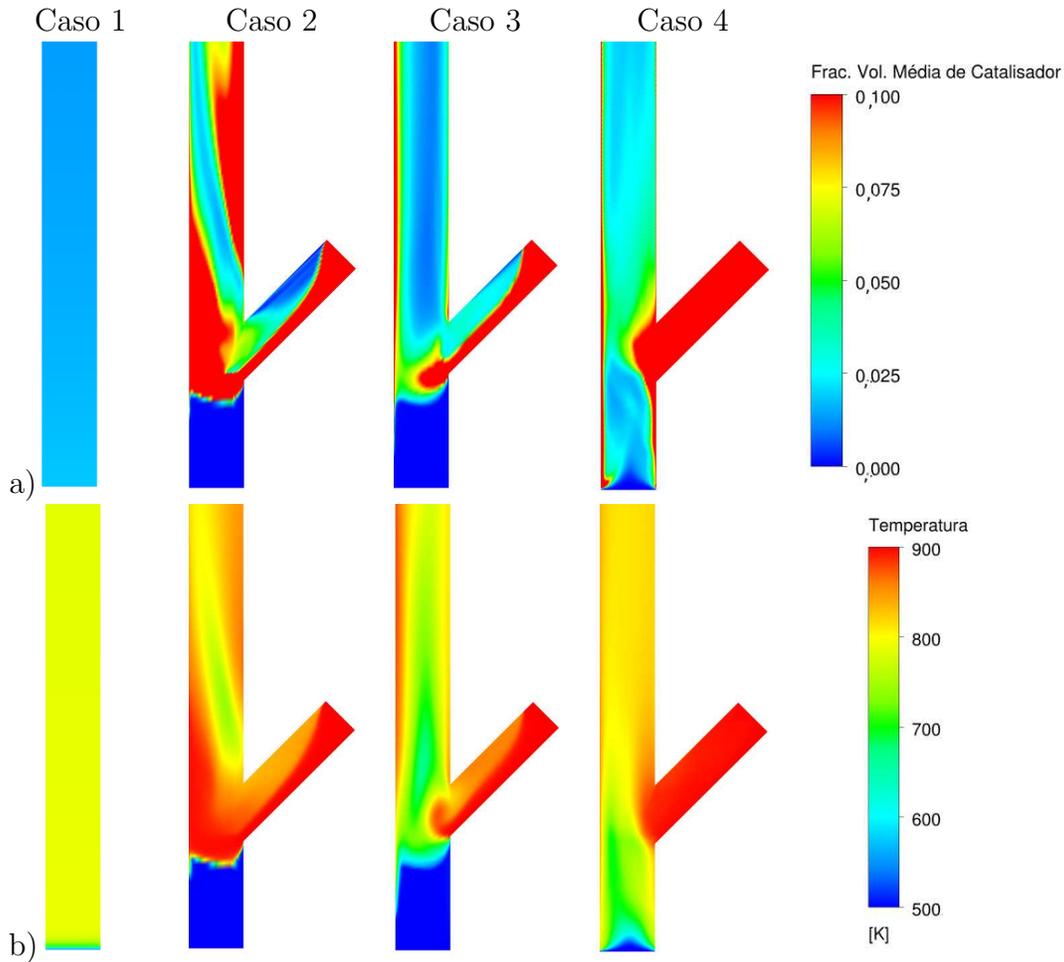


Figura 5.11: a) Campo de fração volumétrica b) Campo de temperatura

No Caso 2 a fase particulada se concentra no lado oposto ao da entrada e como constatado anteriormente essa concentração está diretamente relacionada à velocidade de entrada desses sólidos. Mudando a geometria de entrada para uma de seção transversal quadrada (Caso 3) e a velocidade de entrada dos sólidos com uma componente angular (Caso 4), essa tendência das partículas concentrarem na parede diminui significativamente. Pode-se observar que o Caso 4, em que a fase partícula possui uma velocidade de entrada angular, é o que apresenta melhor distribuição dos sólidos.

A Tabela 5.3 apresenta o valor máximo obtido da soma das taxas de reações de craqueamento térmico e a porcentagem em massa prevista na saída do reator, nos quatro casos.

Tabela 5.3: Dados do craqueamento térmico

Simulação	Valor máximo da taxa de craqueamento térmico ($mol.m^{-3}.s-1$)	Rendimento DG (% em massa)
Caso 1	0,30	1,84
Caso 2	0,61	2,86
Caso 3	0,58	2,86
Caso 4	0,53	2,96

Como pode ser observado, no caso hipotético de uma mistura perfeita (Caso 1) o valor máximo da soma das taxas de reações de craqueamento térmico e a porcentagem em massa do grupo DG, obtido na saída do *riser*, é muito menor comparado aos demais casos. Isso é devido à mistura perfeita entre as fases, o que resulta em temperaturas uniformes.

Ao analisar os Casos 2, 3 e 4 pode-se observar que os valores máximos da taxa de craqueamento térmico são menores quanto mais uniforme for a distribuição das fases na entrada. Apesar disso os valores obtidos para o rendimento de DG na saída do *riser* são muito próximos, indicando que a distribuição das fases na entrada do *riser* pode não ter influencia significativa sobre as reações de craqueamento térmico, a menos que se consiga uma mistura perfeita entre elas.

Capítulo 6

Conclusões

Uma representação tridimensional dos fenômenos fluidodinâmicos e químicos que ocorrem em um *riser* foram obtidos, utilizando um modelo cinético de 10-*lumps* e abordagem Euleriana-Euleriana para a representação das fases gasosa e particulada. Os resultados previstos para a temperatura, velocidade e massa específica para a fase gasosa estão condizentes com a realidade. Além disso, o grau de conversão e os rendimentos dos produtos para cada condição operacional utilizada está próximo dos dados experimentais reportados da literatura.

O modelo cinético de 10-*lumps* foi comparado com o modelo cinético de 4-*lumps*, sendo possível concluir que o modelo cinético de 10-*lumps* representa com maior fidelidade os casos em que o tempo de residência é maior que 3 segundos.

Foram simulados também os fenômenos de craqueamento térmico. Essas reações consideradas indesejáveis estão mais suscetíveis a ocorrer em regiões em que a temperatura é elevada, resultante da não uniformidade da fração volumétrica dos sólidos. Essa má distribuição de partículas é observada principalmente na região próxima a entrada.

Quatro casos, com entradas diferentes, foram propostos para comparar a taxa de reação de craqueamento térmico. Foi comprovado, observando o caso de mistura perfeita que a taxa de reação de craqueamento térmico é menor quanto melhor for a homogeneização do reator. O Caso 4, em que as partículas de catalisador possuem velocidade angular, apresentou uma melhora na homogeneização da fase particulada, na região de entrada. Porém o valor médio da soma das taxas de reações de craqueamento térmico é o mesmo para todos os casos, exceto para o Caso 1, o que resulta no mesmo rendimento de gases secos, independentemente das condições de entrada.

Em geral, foi mostrada a importância do uso de modelos tridimensionais na

simulação desses reatores, principalmente quando o objetivo é melhorar o desempenho do processo. Além disso, a implementação de um modelo cinético mais completo (10-*lumps*) e de reações de craqueamento térmico possibilitam previsões mais realistas das conversões químicas.

6.1 Sugestões para estudos futuros

- Testar ‘outros’ modelos de turbulência ($k-\omega$, SST, RSM, LES, DNS);
- Utilizar novos modelos de arraste (SYAMLAL E O’BRIEN (1989));
- Tratar uma distribuição de tamanho das partículas, ao invés de considerá-las com um único diâmetro;
- Usar modelos para previsão de formação de agregados (*cluster*) de partículas;
- Estudar diferentes modelos para função de parede;
- Usar modelos heterogêneos com transferência de massa para prever o depósito de coque na superfície do catalisador.

Referências Bibliográficas

- Adewumi, M. A. e Arastoopour, H. Two-dimensional Steady State Hydrodynamic Analysis of Gas-Solids Flow in Vertical Pneumatic Conveying Systems. *Powder Technology*, v.48, p.67-74, 1986.
- Ali, H.; Rohani, S.; Corriou, J.P. Modeling and control of a riser type fluid catalytic cracking (FCC) unit. *Chemical Engineering Research and Design*, v.75, p.401-412, 1997.
- Arandes, J. M.; Azkoiti, M. J.; Bilbao, J.; Lasa, H. Modeling FCC units, under steady state and unsteady condition. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* v.78, p.111-123, 2000.
- Arbel, A.; Huang, Z.; Rinard, I.H.; Shinnar, R. Dynamic and Control of Fluidized Catalytic Crackers. *Industrial e Engineering Chemistry Research* v.34,p.1228-1243, 1995.
- Barajas, J.R; Román, R.V; Flores, F. Ma. G. A Comprehensive Estimation of Kinetic Parameters in Lumped Catalytic Cracking Reaction Models, *Fuel* v.88, p.169-178, 2009.
- Berruti F.; Chaouki J.; Godfroy, L.; Pugsley, T.S. e Patience G.S. Hydrodynamics of Circulating Fluidized Bed Risers: A Review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.73, p.579-602, 1995.
- Berruti, F. e Kalogerakis, N. Modeling the Internal Flow Structure of Circulating Fluidized Beds. *Canadian Journal Chemical Engineering*, v.67, p.1010-1014, 1989
- Blanding FH. Reaction Rates in Catalytic Cracking of Petroleum. *Industrial Engineering Chemical*, v.45, p.1186-97, 1953.
- Bollas, G.M.; Lappas, A.A.; Iatridis, D.K.; Vasalos I.A. Five-lump Kinetic Model with

- Selective Catalyst Deactivation for the Prediction of the Product Selectivity in the Fluid Catalytic Cracking Process. *Catalysis Today*, v.127, p.31-43, 2007.
- Cerqueira, H. S.; Biscaia, E. C.; Sousa-Aguiar, E. F. Mathematical Modeling of Deactivation by Coke Formation in the Cracking Gasoil. *Catalyst Deactivation*, v.111, p.303-310, 1997.
- Cerqueira, H. S.; Biscaia E. C.; Sousa-Aguiar E. F. Mathematical Modeling and Simulation of Catalytic Cracking of Gasoil in a Fixed Bed: Coke Formation. *Applied catalysis A: General*, v.164, p.35-45, 1997.
- Chan, C.W.; Brems, A.; Mahmoudi, S.; Baeyens, J.; Seville, J. PEPT Study of Particle Motion for Different Riser Exit Geometries. *Particuology*, v.8, p.623-630, 2010.
- Derouin, C; Nevicato, ; Forissier, M.; Wild, G.; Bernard, JR. Hydrodynamics of riser units and their impact on FCC operation. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.36, p.4504-15, 1997.
- Encyclopedia britannica. Disponível em: <http://www.britannica.com/> EBchecked/topic/454440/petroleum-refining/81801/Visbreaking-thermal-cracking-and-coking. Acesso em: dezembro de 2011
- Ergun, S. Fluid Flow Through Packed columns. *Chemical Engineering Prog.*, v.48, p.89-94, 1952.
- Farag, H.; Blasetti, A. e de Lasa, H. Catalytic Cracking whit 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.
- Forissier and Bernard, J.R. Modeling the 'Micro-activity Test' of FCC Catalysts to Computer Kinetic Parameters, AIChE Meeting, Houston, USA, april (1989).
- Forissier, M. e Benard, J.R., Deactivation of Cracking Catalysts with Vacuum Gas Oil; Catalyst Deactivation, C.H. Bartholomew and J.B. Butt editores, Elsevier, Amsterdam (1991).
- Froment, G. F. Fundamental Kinetic Modeling of complex process, Chemical Reactions in complex Mixture- The mobil Workshop. Van nostrand reinhold, New York (1991).
- Gidaspow, D.; Bezburuah, R. e Ding, J. Hydrodynamics of Circulating Fluidized Bed, Kinetic Theory Approach, 1992. *In Fluidization VII, 1992, Proceedings of the 7th Engineering Foundation Conference on Fluidization*, p.75-82.

- Grace, J.R.; Avidan, A. A.; Knowlton, T. M. *Circulating Fluidized Beds*. Condon:Blackie Academic and Professional, 1997.
- Grace, J.R., High-Velocity Fluidized Bed Reactors. *Chemical Engineering Science*, v.45, p.1953-1966, 1990.
- Gross, B.; Jacob, M. S.; Nace, M. D.; Voltz, S. E. New York, N.Y., Mobil Oil corporation. Simulation of Catalytic Cracking Process. I.C.C10G 9/32 US 208/113; 208/D1G1; 208/164; 235/151.12, junho 1, 1976.
- Gupta, A.; Rao, S. D. Model for the Performance of a Fluid Catalytic Cracking (FCC) Riser Reactor: Effect of Feed Atomization. *Chemical Engineering Science*, v.56, p.4489-4503, 2000.
- Gupta, A. Modeling of Fluid Catalytic Cracking Riser Reactor: A Review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v.8, p.2334-2354, 2010.
- Hagelberg, P.; Eilos, I.; Hiltunen, J.; Lipiainen, K.; Nieme, V. M.; Aittamaa, J.; Krause, A. O. I. Kinetics of Catalytic Cracking with Short Contact Times. *Applied Catalysis A*, v.223, p.73-84, 2001.
- Harris, A. T., Davidson. J. F., Thorpe R. B. The influence of the riser exit on the particle residence time distribution in a circulating fluidized bed riser. *Chemical Engineering science*, v.58, p.3669-3680, 2003.
- Harris, B. J. e Davidson, J. F. Modeling options for Circulating Fluidized Beds: A Core Annulus Depositions Model, in *Circulating Fluidized Bed Technology IV*, A.A. Avidan, Ed., American Institute of Chemical Engineers, New York, pp.32-39, (1994).
- Heydari, M.; Aleebrahin, H.; Dabir, B. Study of Seven-lump Kinetic Model in the Fluid Catalytic Cracking Unit. *American Journal of Applied Sciences*, v.7, p.71-76, 2010.
- Jacob, S.M.; Gross, B.; Weekman, V.M. A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking. *A.I.Ch.E. Journal*, v.22, p.701-703, 1976.
- Kemp, R.R.D.; Wojciechowski B.W.; The Kinetic of Mixed Feed Reactions. *Engineering Chemical Fundamentals*, v.13, p.332-336, 1974.
- Lappas, A.A.; Patiaka, D.T; Dimitriadis, B.D.; Vasalos, I.A. Separation, Characterization and Catalytic Cracking Kinetics of Aromatic Fractions Obtained from FCC Feedstock. *Applied Catalysis A:General*, v.152, p.7-26, 1997.

- 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
- Louge, M.; Mastorakos, E. e Jenkins, J. T. The role of particle collisions in pneumatic transport. *Journal Fluid Mechanics*, v.233, p.539-559, 1991.
- Meng, X.; Xu, C.; Gao, J.; Li, L. Seven-lump Kinetic Model for Catalytic Pyrolysis of Heavy Oil. *Science Direct*, v.8, p.1197-1201, 2007.
- Munson, B. R.; Young, D. F.; Okiish, T. H. Fundamentos da Mecânica dos Fluidos, 2004. Tradução da quarta edição americana: Euryale de Jesus. Editora Edgar Blucher, pag. 431, 2007.
- Nace, D. M.; Voltz, S. E. e Weekman, V. W. Jr. Application of kinetic model for catalytic cracking- Effects of charge stocks. *Industrial Engineering Chemical Process Des. developed* v.10, p.530-538, 1971.
- Nayak, S.V.; Joshi, S.L.; Renade, 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.
- Neri, A. e Gidaspow, D. Riser hydrodynamics: Simulation using kinetic theory. *AIChE Journal* v.46, p.52-67, 2000.
- Ou-guan, X.; Hong-ye, S.; Sheng-jing, M.; Jian, C. 7-lump kinetic model for residual oil catalytic cracking. *Journal of Zhejiang University Science A* p.1009-3095, 2006.
- Pärssinen J.H.; Zhu, J.X. Particle Velocity and Flow Development in a Long and High-Flux Circulating Fluidized Bed Riser. *Chemical Engineering Science*, v.56, p.5295-5303, 2001.
- Peixoto, F. C.; Medeiros, J. L. Reactions in Multiindexed Continuous Mixtures: Catalytic Cracking of Petroleum Fractions. *AIChE journal*, v.47, p.935-947, 2001.
- Pita, J. A. e Sundaresan, S. Developing Flow of a Gas-Particle Mixture in a Vertical Riser. *AIChE Journal*, v.39, p.541-552, 1993.
- Pitault, I.; Nevicato, D.; Forissier, M; Bernard, J. Kinetic Model Based on a Molecular Description for Catalytic Cracking of Vacuum Gas Oil. *Chemical Engineering Science*, v.49, p.4249-4262, 1994.

- Rosa, L.M. Simulação de Reações Químicas e Consumo de Calor em Risers. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, 2002.
- Secchi,A.R.; Santos,M.G.; Neumann, G.A. ; Trierweiler, J.O. A Dynamic Model for a FCC UOP Stacked Convert Unit. *Computer and Chemical Engineering* v.25, p.851-858, 2001.
- Sinclair, J. L. e Jackson, R. Gas-particle Flow in a Vertical Pipe with Particle-particle Interactions. *A.I.Ch.E Journal*, v.35, p.1473-1486, 1989.
- Singh, J.; Kumar, M. M.; Saxena, A. K.; Kumar, S. Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: A multi-lump kinetic model. *Chemical Engineering Journal*, v.108, p.239-248, 2005.
- Syamlal, M. e O'Brien, T. J.. Computer Simulation of Bubbles in a Fluidized Bed. *AIChE Symp. series*, v.8, p.:22-31, 1989.
- Theologosv K.N.; e Markatos, N.C. Advanced Modeling of Fluid Catalytic Cracking Riser-type Reactors. *AIChE Journal* v.39, p.1007-1017, 1993.
- Theologos, K.N; Nikou, I.D; Lygeros, A.I.; Markatos, N.C. Simulation and Design of Fluid Catalytic Cracking Riser-type Reactors. *Computers Chemical Engineering*, v.20, p 757-762, 1997.
- Voltz, S. E.; Nace, D. M. e Weekman, V. W. Jr.. Application of Kinetic Model for Catalytic Cracking- Some correlations of rate constants. *Industrial engineering chemical process Des. developed* v.10, p.538-541, 1971.
- Yerushalmi, J.; Turner, D. H. e Squires, A. M. The Fast Fluidized Bed. *Industrial e Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.15, p.47-53, 1976.
- Wen, C. Y. e Yu, Y. H.. Mechanics of Fluidization. *Chemical Engeneerieng Prog. Symp*, v.62, p.100-11, 1966.
- Weekman, V.W.Jr. e Nace, D.M. Kinetics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving, and Fluid Bed Reactors.*AIChE Journal*, v.16, p.397-404, 1970.

Anexo

Tabela 6.1: Parâmetros cinéticos (NAYAK et al., 2005)

Reação	Fator pré-exponencial $m^3.kg^{-1}.s^{-1}$	Energia de ativação $\times 10^6 (J.kmol^{-1})$
Ph→Pl	1, 10	84, 96
Nh→NI	6, 50	54, 67
Ah→Al	3, 481	66, 20
CAh→CAI	$1, 75 \times 10^2$	57, 18
Ph→G	$8, 94 \times 10^{-1}$	22, 42
Nh→G	1, 40	24, 87
CAh→G	$9, 80 \times 10^3$	79, 04
Ph→C	1, 70	50, 78
Nh→C	$1, 20 \times 10^2$	55, 35
CAh→C	1, 08	72, 61
Ah→C	$6, 40 \times 10^2$	67, 12
CAh→Al	2, 28	42, 49
Pl→G	1, 18	32, 55
NI→G	2, 73	33, 55
CAI→G	$3, 41 \times 10^4$	89, 50
Pl→C	$2, 12 \times 10^2$	81, 74
NI→C	$8, 64 \times 10^2$	75, 33
Al→C	$1, 14 \times 10^4$	93, 38
CAI→C	$2, 20 \times 10^3$	89, 70
G→C	$1, 33 \times 10^3$	102, 59

Tabela 6.2: Parâmetros cinéticos (ARANDES et al., 2000)

Reação	Fator pré-exponencial $m^3.kg^{-1}.s^{-1}$	Energia de ativação $\times 10^4 (kcal.kmol^{-1})$
Ph→Pl	1,10	2,02
Nh→Nl	6,50	1,30
Ah→Al	3,481	1,58
CAh→CAI	$1,75 \times 10^2$	1,36
Ph→G	$8,94 \times 10^{-1}$	0,53
Nh→G	1,40	0,59
CAh→G	$9,80 \times 10^3$	1,88
Ph→C	1,70	1,21
Nh→C	$1,20 \times 10^2$	1,32
CAh→C	1,08	1,73
Ah→C	$6,40 \times 10^2$	1,60
CAh→Al	2,28	1,02
Pl→G	1,18	0,78
Nl→G	2,73	0,80
CAI→G	$3,41 \times 10^4$	2,14
Pl→C	$2,12 \times 10^2$	1,95
Nl→C	$8,64 \times 10^2$	1,80
Al→C	$1,14 \times 10^4$	2,23
CAI→C	$2,20 \times 10^3$	2,14
G→C	$1,33 \times 10^3$	2,45

Tabela 6.3: Parâmetros cinéticos (GROSS et al., 1976)

Reação	Fator pré-exponencial a (811K) ($m^3.kcat^{-1}.h^{-1}$)	Energia de ativação ($J.kmol^{-1}$)
Ph→Pl	20,70	33,89
Nh→Nl	22,50	33,89
Ah→Al	5,86	33,89
CAh→CAI	19,00	33,89
Ph→G	55,00	23,00
Nh→G	84,70	23,00
CAh→G	63,00	60,60
Ph→C	7,85	35,60
Nh→C	14,87	35,60
CAh→C	14,63	73,20
Ah→C	34,20	73,20
CAh→Al	50,00	33,89
Pl→G	23,85	23,00
Nl→G	66,15	23,00
CAI→G	18,50	60,60
Pl→C	9,44	35,60
Nl→C	8,18	35,60
Al→C	3,63	73,20
CAI→C	1,00	73,20
G→C	4,40	83,70