



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PROCESSOS

**Avaliação fluidodinâmica do HDT em regime contracorrente com o uso da
fluidodinâmica computacional - CFD.**

Dissertação de mestrado apresentada á Faculdade de Engenharia Química da Unicamp para
obtenção do título de mestre, na área de Processos de tecnologia química.

Autor: Sebastian Moreno Cardenas.

Orientador: Prof. Dr. Jose Roberto Nunhez

Campinas-São Paulo.

Julho de 2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

SEBASTIAN MORENO CARDENAS

**“AVALIAÇÃO FLUIDODINÂMICA DO HDT EM REGIME
CONTRACORRENTE COM O USO DA FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL
- CFD”**

Orientador/Supervisor: Prof. Dr. Jose Roberto Nunhez

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Unicamp para
obtenção do título de mestre, na área de Processos de tecnologia química.

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida
por Sebastian Moreno Cárdenas e aprovada pela comissão julgadora em 26 de
Julho de 2012

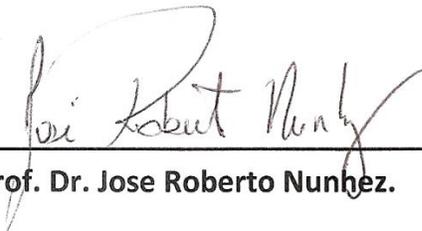


Prof. Dr. Jose Roberto Nunhez.

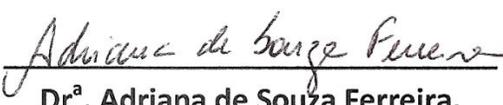
Campinas-São Paulo.

Julho de 2012

Dissertação de mestrado defendida por Sebastian Moreno Cardenas e aprovada em 26 de Julho de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Jose Roberto Nunhez.



Dr.ª. Adriana de Souza Ferreira.



Prof.ª. Dr.ª. Maria Aparecida Silva

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

M815a	<p>Moreno Cárdenas, Sebastian Avaliação fluidodinâmica do HDT em regime contracorrente com o uso da fluidodinâmica computacional - CFD / Sebastián Moreno Cárdenas. -- Campinas, SP: [s.n.], 2012.</p> <p>Orientador: Jose Roberto Nunhez. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>I. Leito fixo. I. Nunhez, Jose Roberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p>
-------	--

Título em Inglês: Computational fluid dynamics assessment of hydrotreating process in counter current operation

Palavras-chave em Inglês: Fixed bed

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Adriana de Souza Ferreira, Maria Aparecida Silva

Data da defesa: 26-07-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Este trabalho é dedicado a minha avó Maria Magdalena.

Agradecimentos

Ao meu orientador Prof. Dr Jose Roberto Nunhez pela amizade, confiança e incentivo nesta etapa de minha vida.

Ao grupo PETROBRAS Adriana, Vivian e Carlos pela orientação e credibilidade durante o desenvolvimento deste projeto.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Helver, Fredy, Everton, Diener, Jose, Ronald, Urbano e Milena pelo incentivo na pesquisa.

Aos meus pais Beatriz e Oscar, minha irmã Fernanda e demais familiares pelo apoio, confiança e incentivo.

Aos colegas de aventura Ennio, William, Carlos Vergel, Felipe, David Ochoa, Yesid, Chava e Diana pelos momentos compartilhados.

Aos companheiros de casa Johnnatan, Omar e Carlos Espinosa pela paciência e apoio.

À Laura pela companhia, apoio e compreensão durante todos esses anos.

Aos professores e colegas da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP que me apoiaram.

Muito Obrigado

Epigrafe

“The day the child realizes that all adults are imperfect, he becomes an adolescent;
the day he forgives them, he becomes an adult;
the day he forgives himself, he becomes wise”

Alden Nowlan

RESUMO

Processos comerciais de hidrotreatamento (HDT) normalmente operam em regime de leito gotejante "Trickle bed" em concorrente com fluxos descendentes de gás e de líquido, sobre um leito de partículas de catalisador onde ocorrem as reações. É bem conhecido que a remoção de enxofre é fortemente inibida pelo efeito de adsorção competitiva de H_2S nos sítios ativos do catalisador. Como consequência disso, é importante manter a concentração de H_2S tão baixa quanto possível nestes processos durante a reação para obter um produto com baixo teor de enxofre na saída do reator. De acordo com Ancheyta et al.(2007), um perfil mais conveniente de concentração seria obtido com um reator operando em contracorrente,. Por exemplo, poderia se introduzir a carga na parte superior e o H_2 na parte inferior do reator. Assim, na parte inferior do reator, a concentração de H_2S é menor e a concentração do H_2 é maior, promovendo taxas mais elevadas de reação. Os principais problemas da operação em contracorrente são uma menor eficiência de contato líquido-gás e dificuldade de prevenção de inundação do reator. Com o objetivo de estudar estes processos com mais detalhes, um estudo fluidodinâmico tridimensional do reator em regime de gotejamento "trickle bed" em contracorrente foi realizado com o uso de técnicas de CFD (Fluidodinâmica Computacional), com ênfase na determinação da perda de carga e da distribuição do *hold-up* de líquido no leito. Um modelo com o uso de CFD tridimensional baseado na abordagem Euleriana - Euleriana foi utilizado para modelar a hidrodinâmica do leito do reator de leito gotejante operando em contracorrente. Os termos de fechamento interfases foram estimados pelo modelo de balanço de forças apresentado por Attou, A et al. (1999), o qual foi usado e validado por Gunjal e Ranade (2007). O perfil de distribuição radial da porosidade foi estimado com o uso da distribuição de Klerk (2003). O modelo foi resolvido com o uso do software comercial ANSYS-CFX 13. Neste documento pode-se encontrar uma revisão bibliográfica do CFD aplicado a reatores de leito gotejante. Posteriormente são mostrados o desenvolvimento matemático e método numérico empregado, e finalmente os resultados dos casos de estudo, os quais forneceram informação de distribuição do líquido, perfis de velocidades, queda de pressão e *hold-up* do líquido para reatores isotérmicos de leito fixo em escala laboratório (0,0254 m de diâmetro e 0,3 m de comprimento) escoando concorrente e contracorrente.

Palabras-chave: Hidrotreatamento de óleo diesel, perda de carga, hold-up do líquido, leito fixo, operação contracorrente, escoamento multifásico.

ABSTRACT

Commercial HDT processes usually operate in a trickle-bed regime, with co-current downward flow of gas and liquid over a randomly fixed bed of catalyst particles while reactions take place. It is well known that sulfur removal is strongly inhibited by the competitive adsorption effect of H₂S at the sulfided active sites of the catalyst. As a consequence, it is important in these process to maintain the concentration of H₂S as low as possible during the reaction to achieve a low sulfur content product at the outlet of reactor. According to Ancheyta et al. (2007), a more convenient profile of H₂S concentration can be provided by operating the reactor in countercurrent mode, for instance, introducing the feed at the top and H₂ at the bottom of the reactor. Thus, in the lower reactor, the H₂S concentration is lower and H₂ is greater, promoting higher reaction rates. The main problems of the operation counter are a lower efficiency of gas-liquid contact and difficulty in preventing flooding conditions. In order to investigate the above processes in more detail, a three-dimensional fluid-dynamic study of a countercurrent trickle bed reactor was carried out using CFD (Computational Fluid Dynamics) techniques with emphasis on determining the pressure drop and the distribution of liquid hold-up in the bed. A computational fluid dynamics (CFD) tridimensional model based on an Eulerian – Eulerian multiphase approach was used to model the hydrodynamics of the pseudo two-phase flow in a trickle bed reactor (TBR) in counter-current operation. The closure terms for phase interactions have been addressed by adopting the fluid-fluid interfacial force balance concept (Attou et al. 1999), which was used and validated to simulate co-current HDT reactors by Gunjal e Ranade (2007). Radial variation of porosity was estimated using the Klerk (2003) distribution. Above set of model equations were implemented in commercial software ANSYS-CFX Release 13. In this document it could be found a literature review of CFD models applied to trickle bed reactors, later a mathematical modeling and numerical method to solve the transport equations and finally the results of study cases, which provided information about phase distribution, velocity profiles, pressure drop liquid hold up for a isothermal trickle bed reactor at laboratory scale (0.0254 m diameter and 0.3 length) in co-current and counter-current operation.

Keywords: Diesel hydrotreatment, pressure drop, liquid hold up, counter current operation, Multiphase flow

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Motivação pelo tema.....	1
1.2	Objetivo	2
1.3	Justificativa	2
1.4	Fluido Dinâmica computacional.....	9
1.5	Procedimento Computacional.....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1	Princípios Básicos dos reatores de leito fixo	12
2.1.1	Reatores de leito fixo gás - líquido escoamento paralelo descendente (trickle bed).....	14
2.1.2	- Reatores de leito fixo gás - líquido escoamento contracorrente.	16
2.2	"Revamps", Patentes e Tecnologias comercialmente disponíveis	18
2.2.1	Processos HDT em duas etapas.....	18
2.2.2	Tecnologia Syn.....	19
2.2.3	Tecnologia de destilação reativa catalítica em Multicamadas.	20
2.2.4	Processo MAK	20
2.2.5	Tecnologia Isotérmica.	20
2.2.6	Tecnologia POLF	21
2.2.7	Pretratamento SK para hidrodessulfurização	21
2.2.8	Integração hidrocraqueamento em pressão moderada/processo de hidrotreatamento.....	21

2.3	Fluidodinâmica dos leitos fixos monofásicos.....	22
2.4	Fluidodinâmica computacional para reatores de leito fixo bifásicos líquido - gás.....	25
2.4.1	Abordagens de Modelagem em escoamento multifásico.....	25
2.4.2	Equações de fechamento.....	27
2.4.3	Constantes de Ergun.....	27
2.5	Trabalhos CFD desenvolvidos para reatores gás-líquido "trickle bed"	31
3	MODELAGEM MATEMÁTICA E MÉTODOS NUMÉRICOS.....	36
3.1	Modelagem Matemática.....	36
3.1.1	Equações que descrevem o escoamento.....	37
3.1.2	Distribuição de porosidade no leito.....	40
3.2	Métodos numéricos e condições de contorno.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1	Simulação nitrogênio-agua concorrente.....	50
4.2	Simulação HDT concorrente.....	56
4.3	Simulação HDT contracorrente.....	64
4.4	Simulação HDT incluindo distribuidor.....	68
5	CONCLUSÕES.....	78
6	TRABALHOS FUTUROS.....	80
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81
	Apêndice A - Revisão bibliográfica para trabalhos futuros.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Compostos de enxofre presentes na faixa do diesel e sua reatividade para as reações de HDS.	5
Tabela 2.1. Constantes para a equação de Ergun reportadas na literatura para diferentes formas de partículas. Dados reportados em Gunjal e Ranade (2007) e Nemeç e Levec (2005).	28
Tabela 2.2 - Modelos hidrodinâmicos para a predição de queda de pressão e “ <i>hold-up</i> ” do líquido em leitos gotejantes “Trickle bed”.	29
Tabela 2.3 - Condições simuladas nos diferentes artigos.	35
Tabela 3.1 - Condições de contorno.	47
Tabela 3.2 - Parâmetros numéricos.	48
Tabela 4.1- Características geométricas e condições de operação para o caso nitrogênio-agua.	51
Tabela 4.2. Propriedades dos fluidos para o caso nitrogênio-agua concorrente.	53
Tabela 4.3 - Características geométricas e condições de operação para o caso óleo diesel-hidrogênio concorrente	57
Tabela 4.4 - Propriedades dos fluidos para o caso óleo diesel - hidrogênio concorrente.	58
Tabela 4.5 - Condições simulação HDT contracorrente.	65
Tabela 4.6 - Propriedades dos fluidos para o caso óleo diesel - hidrogênio contracorrente	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diagrama simplificado das Seções da planta HDT de Diesel de acordo com Ancheyta 2011.....	3
Figura 1.2 - Esquema típico de um reator de HDT de Diesel.	4
Figura 1.3 - Variação da conversão de HDS simulada (linha) e experimental (pontos) em função da concentração de H ₂ S na corrente gásosa reacional. Condições: Pressão = 4 MPa, LHSV = 2,0 h ⁻¹ , Temperatura = 320 °C.....	6
Figura 1.4 - Esquema do processo combinado concorrente e contracorrente da Synsat .	7
Figura 1.5 - Proposição experimental de reator para estudo de fluidodinâmica de regime de escoamento contracorrente..	8
Figura 1.6 - Fluxograma para desenvolver simulação e aplicação dos modelos CFD. Baseado em Ranade et al. (2002).	11
Figura 2.1 - Configurações dos reatores de leito fixo: a) reator Concorrente b) Reator concorrente "upflow" c) contracorrente. (Ancheyta 2011)	13
Figura 2.2 - Diagrama dos diferentes tipos de escoamento em leitos fixos..	15
Figura 2.3 - Mapa de fluxo para reatores de leito fixo Ar-Agua.....	16
Figura 2.4 - Tecnologias SYN que empregam o conceito de misturar escoamentos concorrente-contracorrente.....	19
Figura 3.1 - Metodologia CFD	44
Figura 3.2 - Geometria do reator e domínio utilizado para as simulações.	45
Figura 3.3 - Regiões do domínio e direção do vetor gravidade para regime concorrente e contracorrente.	46
Figura 4.1 Geometria simulação nitrogênio-agua	50

Figura 4.2 - Malha tetraédrica para o caso nitrogênio-agua concorrente.	52
Figura 4.3 - Malha hexaédrica para o caso nitrogênio-agua concorrente.....	53
Figura 4.4. Queda de pressão e <i>hold-up</i> do líquido para malha hexaédrica e tetraédrica para velocidade superficial do líquido 0,0032 m/s e velocidade superficial do gás 0,04 m/s.	54
Figura 4.5 - Variação entre malha hexaédrica e tetraédrica para a queda de pressão e o <i>hold-up</i> do líquido.....	54
Figura 4.6 - Queda de pressão experimental reportada por Bazmi (2011) e queda de pressão predita por a simulação CFD. (Velocidade superficial do líquido 0,0032 [m/s])	55
Figura 4.7 - Saturação do liquido experimental reportada por Bazmi (2011) e saturação do líquido predita por a simulação CFD. (Velocidade superficial do líquido 0,0032 [m/s])	56
Figura 4.8 Geometria simulação HDT concorrente.....	56
Figura 4.9 - Malha hexaédrica utilizada na simulação do reator concorrente.....	59
Figura 4.10 - Queda de pressão para diferentes tamanhos de malha condições caso 1..	60
Figura 4.11 – <i>Hold-up</i> do líquido para diferentes tamanhos de malha condições caso 1.	60
Figura 4.12 - Porcentagem de variação entre malhas hexaédricas para condições caso 1	61
Figura 4.13 - Queda de pressão e hold-up do líquido para diferentes relações de vazão gás/vazão líquido [m^3 gás/ m^3 líquido] em condições de $8 h^{-1}$, $380 ^\circ C$ e $7 MPa$ para regime concorrente.	62
Figura 4.14 - Resultados para escoamento óleo diesel-hidrogênio concorrente em condições de $7 MPa$, $380 ^\circ C$, $8 h^{-1}$ e $70 m^3$ gas/ m^3 líquido relação volumétrica gás-líquido.....	63
Figura 4.15 Geometria simulação HDT contracorrente	64
Figura 4.16 - Malha hexaédrica empregada para simulação contracorrente.	67

Figura 4.17 - Fração volumétrica do líquido para 8 h^{-1} , 7 MPa, $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $70 \text{ m}^3\text{gás STP/m}^3\text{líquido}$. a) Vista isométrica b) Perfil axial.	67
Figura 4.18 Geometria simulação incluindo distribuidor.....	68
Figura 4.19 - Geometria do distribuidor.....	69
Figura 4.20 - Malha para a simulação do efeito do distribuidor.	69
Figura 4.21. Distribuição de porosidade.....	70
Figura 4.22 - Fração volumétrica do líquido reator concorrente 8h^{-1} , $70\text{m}^3 \text{ gás STP/m}^3$ líquido.....	70
Figura 4.23 - Fração volumétrica do líquido reator contracorrente corrente 8 h^{-1} $70 \text{ m}^3 \text{ gás STP/m}^3$ líquido.....	71
Figura 4.24 - Resultados de distribuição de fração volumétrica do líquido reportados em Bazmi et al. (2012). (A) escoamento nitrogênio-agua concorrente $E1=180$ $E2= 1.8$. B escoamento nitrogênio-agua $E1=540$, $E2=2.4$ ($L=2 \text{ Lt/min}$, $G= 24.29 \text{ Lt/min}$ 1 atm 25°C).	71
Figura 4.25 - Perfil axial de velocidade superficial para o líquido e para o gás para reator contracorrente. Caso contracorrente 8 h^{-1} , $70 \text{ m}^3\text{gás/m}^3\text{Líquido}$, 7 Mpa e $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$	72
Figura 4.26 - Mapa de vetores de velocidade superficial da fase líquida no topo do reator	74
Figura 4.27 - Mapa de vetores de velocidade superficial da fase gasosa no topo do reator.	75
Figura 4.28 - Fração volumétrica do líquido a) Caso concorrente 8 LHSV relação gás/líquido $70\text{m}^3\text{gas/m}^3\text{Líquido}$ b) Caso contracorrente 8 h^{-1} e $70 \text{ m}^3 \text{ gás/m}^3$ Líquido c) Caso contracorrente 8 h^{-1} e $400\text{m}^3 \text{ gás/m}^3$ Líquido.....	77

Figura 4.29 –Queda de pressão e *hold-up* para escoamento contracorrente com distribuidor.
..... 77

Figura 4.30 - Comparação dos resultados obtidos pela metodologia dos elementos discretos com dados experimentais e correlação empírica apresentada por Mueller (2010)..... 90

NOMENCLATURA

Siglas

CFD	Fluido dinâmica computacional
CFI	Hidrocraqueamento seletivo de n-parafina.
EP	Ponto final de ebulição
FCC	Craqueamento catalítico.
HDar	Hidrogenação de aromáticos policíclicos usando metais preciosos.
HDHDC	Hidrocraqueamento de pesados usando catalisador de NiMo.
HDS	Hidro dessulfurizacao
HDT	Hidrotratamento
IEA	International Energy Agency
MIDW	Desparafinagem por hidroisomerização de parafina.
POLF	Tecnologia de presaturação com hidrogênio
STP	Gás condições padrão.
TBR	“trickle bed reactor”
UDHDS	Hidrodessulfurização profunda usando catalisador de CoMo.

Letras latinas

a	Razão entre a superfície total do leito e o volume total do leito	$[m^{-1}]$
α_p	Área específica da partícula	$[m^{-1}]$

D	Diâmetro do leito	[m]
d_p	Diâmetro de partícula	[m]
D_p	Diâmetro da partícula	[m]
E	Constante de Ergun	[]
F	Coefficiente interfacial	[]
f_p	Fator de fricção	[]
H	Comprimento da partícula	[m]
k	Permeabilidade	[]
L	Comprimento do leito fixo	[m]
LHSV	Velocidade espacial	h^{-1}
\dot{m}	Fluxo de massa.	[Kg s ⁻¹]
P	Pressão	[Pa]
q	Velocidade superficial	[m s ⁻¹]
r	Raio do leito	[m]
R	Radio total do leito.	[m]
Re	Numero de Reynolds	[]
r_H	Raio hidráulico	[m]
S	Área do contorno.	[m ²]
S_p	Área superficial da partícula	[m ²]
U	Velocidade	[m s ⁻¹].

v	Velocidade intersticial	[m/s]
V_p	Volume da partícula	[m ³]
z	Distancia adimensional da parede $z = \frac{(R-r)}{d_p}$	[]

Letras gregas

β	Constante empírica da equação do Carman	[]
ε	Porosidade	[]
ε_G	Fração volumétrica do gás	[]
ε_L	Fração volumétrica do líquido	[]
ε_S	Fração volumétrica do sólido	[]
γ	Fração volumétrica	[]
ρ	Densidade	[kg m-3]
μ	Viscosidade dinâmica	[kg m-1 s-1]

Subscritos

(i+1)	Iteração seguinte.
b	Propriedade meia para o leito
esp	Especificado.
G	Fase gasosa.

I Iteração atual.

k Fase

L Fase líquida.

l Fase

Sobrescritos

est Estimado.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação pelo tema

O óleo diesel é amplamente utilizado como combustível em todo o mundo para o transporte terrestre e marítimo devido à maior eficiência dos motores ciclo-diesel (25%-40% mais eficientes) em comparação com os motores ciclo de Otto (Song, 2003). Entretanto, o uso desse combustível traz problemas ambientais e provoca danos à saúde humana devido às emissões de SO_x, o que tem forçado a regulamentação do teor de enxofre no diesel em diferentes países nos últimos anos. Além disso, de acordo com The International Energy Agency (IEA), a demanda de destilados médios no planeta (diesel, jet fuel, querosene e gasóleos leves) tem crescido muito nos últimos anos, chegando a ser 38% da demanda total de hidrocarbonetos, e espera-se que para os próximos 5 anos esta demanda cresça em até 48%, sendo o diesel o protagonista do crescimento mencionado (Stanislaus *et al.* 2010).

Nos motores que trabalham com óleo diesel, a fuligem é o principal responsável pelos nocivos gases de escape e um dos principais causadores da poluição do ar atualmente nas cidades. A quantidade de fuligem produzida nos gases de combustão é proporcional ao conteúdo de enxofre no combustível diesel para o funcionamento do motor, ou seja, quanto menor a quantidade de enxofre no diesel usado, menor será o impacto ambiental dos motores (Stanislaus *et al.*, 2010). Por conseguinte, novas políticas ambientais estão sendo introduzidas em muitos países ao redor do mundo para reduzir a quantidade de enxofre nos combustíveis. Nos Estados Unidos, os níveis aceitáveis de enxofre no diesel usado para transporte nas rodovias foram reduzidos de 2000 ppm para 500 ppm nos anos noventa e para 350 ppm, 50 ppm e 15 ppm, nos anos 2000, 2005 e 2006 respectivamente. A Alemanha introduziu um limite de enxofre de 10 ppm a partir de janeiro de 2003 e o Japão estabeleceu o mesmo limite a partir do ano 2008, (Stanislaus *et al.* 2010) Para a próxima década, espera-se uma tendência similar no resto do mundo.

Embora as novas medidas ambientais que limitam os níveis do enxofre no diesel sejam muito vantajosas do ponto de vista ambiental, isto representa um desafio operacional e econômico muito grande para a indústria de refino do petróleo, pois

obriga as refinarias a melhorar o projeto dos processos de hidrotratamento para que os novos níveis de enxofre lançados na atmosfera sejam alcançados.

O hidrotratamento catalítico (HDT) é uma tecnologia que tem sido usada com muito sucesso na indústria para atingir as especificações de qualidade de enxofre, mas pelo fato da exigência ser cada vez mais de melhores qualidades esta antiga tecnologia precisa ser renovada. Neste intento, para melhorar o processo e atingir o nível de quase 0 ppm de conteúdo de enxofre no diesel é necessário ter um entendimento mais profundo sobre o comportamento do processo de HDT sob diferentes pontos de vista: da cinética química, do projeto de reatores, da operação, mistura com outras tecnologias, fluido dinâmica, etc.

1.2 Objetivo

O objetivo principal deste projeto de pesquisa é desenvolver um modelo fluidodinâmico de um reator de Hidrotratamento (HDT) em regime de operação contracorrente com o uso da Fluidodinâmica Computacional - CFD, utilizando CFX. Esta ferramenta deverá auxiliar na definição de "janela operacional" para realização de testes em um reator de leito fixo em regime contracorrente, tendo como cargas o diesel e o H₂ (Escoamento descendente de Diesel e ascendente de H₂, por exemplo).

1.3 Justificativa

A Figura 1.1 esquematiza a seção de carga típica de uma unidade industrial de HDT. Dependendo das condições operacionais na entrada do reator (temperatura, pressão e relação H₂/carga) e da faixa de destilação da fração processada, a carga pode estar líquida ou parcialmente vaporizada na entrada do reator.

As unidades convencionais de hidrotratamento de diesel adotam reatores de leito gotejante (*"trickle bed"*). Neste tipo de reator, o catalisador permanece imóvel, suportado por bandejas, enquanto a carga e o hidrogênio passam através dele para que ocorram as reações de hidrogenação. A carga e o hidrogênio são alimentados na seção de topo do reator, ou seja, em regime de escoamento concorrente descendente.

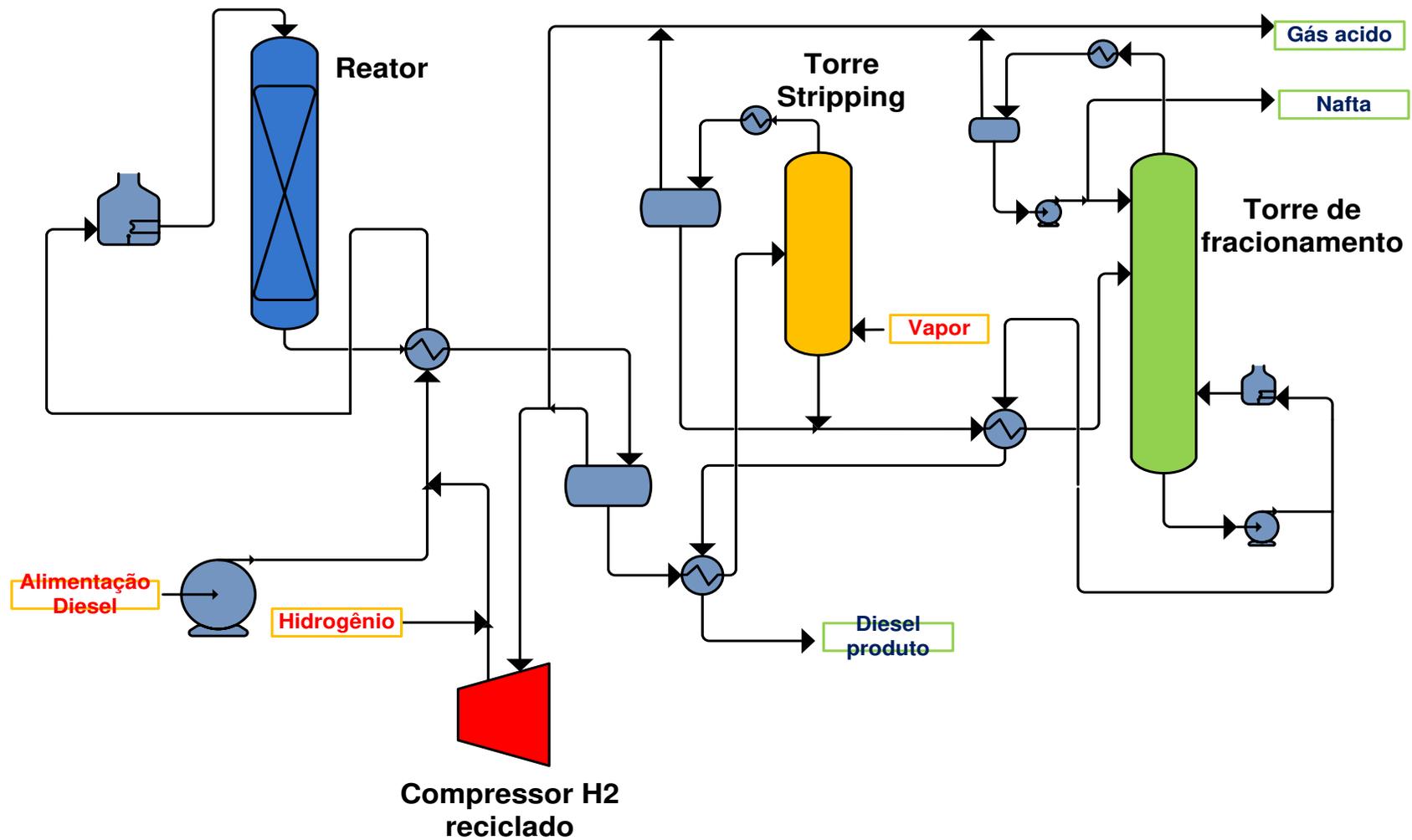


Figura 1.1 - Diagrama simplificado das Seções da planta HDT de Diesel de acordo com (Ancheyta 2011).

Embora as duas fases (líquida e gasosa) escoem pelo reator, as reações ocorrem na fase líquida (uma película de líquido envolve as partículas de catalisador).

Como o reator opera em condição adiabática e as reações são altamente exotérmicas, o volume total de catalisador precisa ser dividido em leitos, sendo o número de leitos catalíticos definidos em função de um diferencial de temperatura máximo por leito que garanta a atividade e estabilidade do catalisador. Entre os leitos, para se reduzir a temperatura de reação, utiliza-se a injeção de “*quench*”, usualmente gás de reciclo (rico em H₂) ou produto líquido hidrogenado. A Figura 1 apresenta um desenho esquemático de um reator industrial típico de HDT de Diesel com as principais seções e internos.

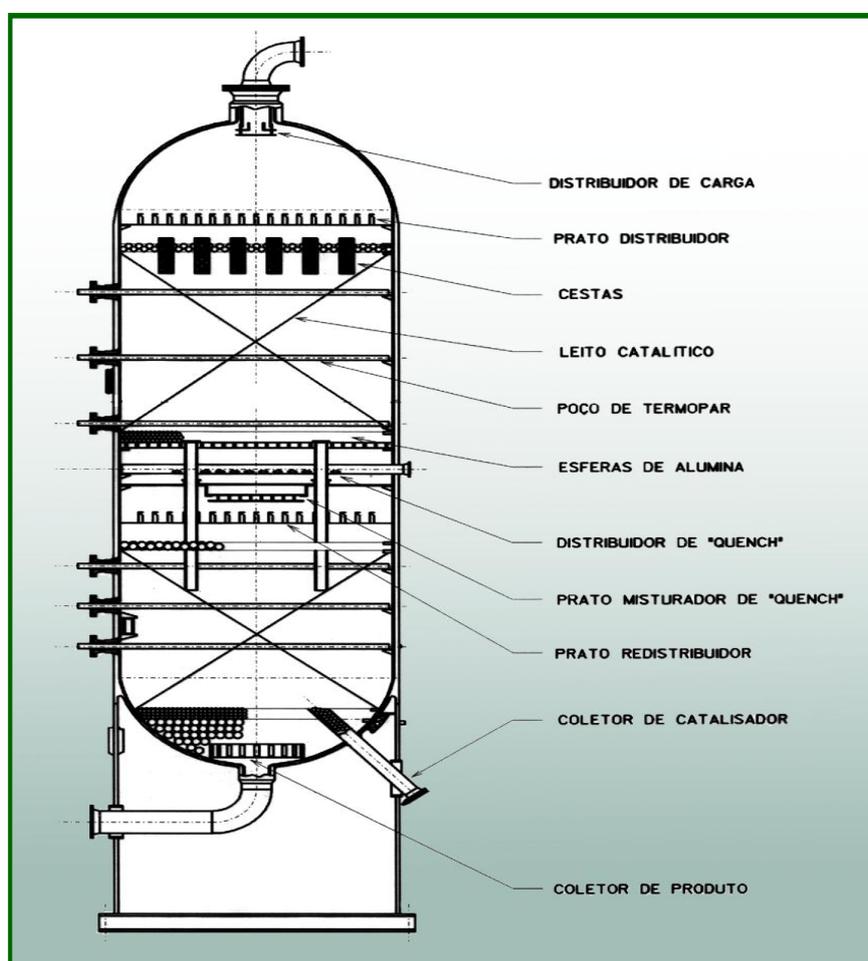
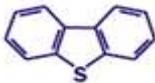
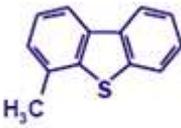
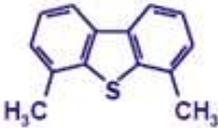
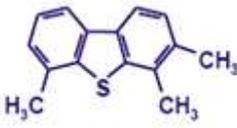


Figura 1.2 - Esquema típico de um reator de HDT de Diesel.

As frações típicas de petróleo apresentam uma série de compostos sulfurados, nitrogenados, parafínicos, naftênicos e aromáticos, e, dessa forma, sua composição

dependerá de fatores como origem (destilação e/ou craqueamentos térmico e catalítico) e faixa de destilação. A Tabela 1.1 ilustra alguns compostos organo-sulfurados típicos da faixa de destilação do óleo diesel. À medida que o ponto final de destilação da fração aumenta (coluna D-86 EP), maior a concentração de compostos de enxofre poli-substituídos. Sabe-se que o aumento do grau de substituição nestes compostos os torna mais refratários às reações de Hidrodessulfurização (HDS), devido principalmente ao impedimento da molécula, dificultando seu acesso ao sítio ativo do catalisador.

Tabela 1.1 - Compostos de enxofre presentes na faixa do diesel e sua reatividade para as reações de HDS (Chowdhury *et al.* 2002).

<i>Composto sulfurado</i>	<i>Taxa de reação relativa</i>	<i>D-86 EP</i>
	10	590°F
	3	600-620°F
	1	630-650°F
	1	660-680°F

No processo convencional de HDS concorrente com fluxo descendente de carga e hidrogênio, a concentração de H₂S aumenta ao longo do eixo axial do reator. Como resultado, a concentração de H₂S torna-se maior à medida que a reação avança para a zona inferior do reator, onde é esperada a presença de compostos sulfurados mais

refratários. Em relação ao perfil de concentração de H_2 , o oposto ao comportamento do H_2S é verificado, o que é responsável também pelo decréscimo das taxas de HDS. Nesse sentido, o processo convencional de HDS concorrente não é uma configuração otimizada para dessulfurização profunda de frações de petróleo.

É amplamente reconhecido na literatura que, além de diminuir a pressão parcial de H_2 no reator, o H_2S é responsável pela forte inibição das reações de hidrodesulfurização (HDS), principalmente dos compostos organo-sulfurados mais refratários. A Figura 1.3 ilustra tal comportamento (Chowdhury *et al.* 2002).

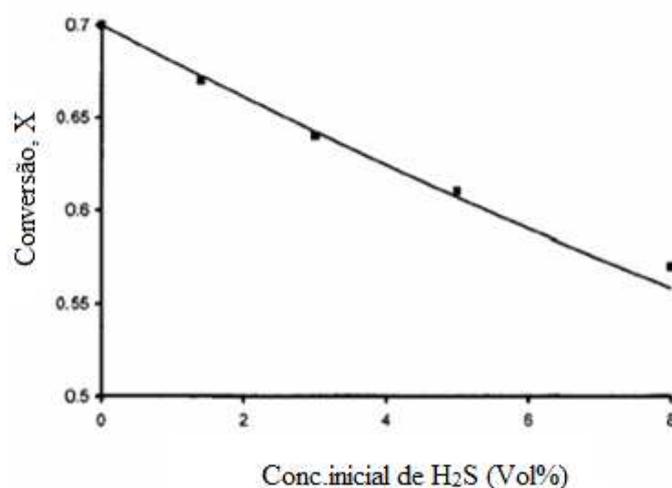


Figura 1.3 - Variação da conversão de HDS simulada (linha) e experimental (pontos) em função da concentração de H_2S na corrente gásosa reacional. Condições: Pressão = 4 MPa, LHSV = 2,0 h⁻¹, Temperatura = 320 °C (Chowdhury *et al.* 2002).

Pode-se resumir então os principais problemas envolvidos no processo de HDS convencional concorrente:

- Devido ao consumo do hidrogênio e diluição do gás por produtos mais leves gerados por craqueamento e produção de H_2S , a pressão parcial de hidrogênio decresce entre a entrada e a saída do reator;
- As reações de HDS aumentam a concentração de H_2S que inibe a atividade e o desempenho da maioria dos catalisadores através de adsorção competitiva sobre o catalisador;
- A concentração na fase líquida de espécies mais reativas também é menor no final do leito catalítico, porém restam as espécies sulfuradas mais refratárias.

Entre as opções para obtenção de destilados de petróleo com baixos níveis de enxofre, a adição de um segundo estágio (reator) configura-se como alternativa potencial. Entretanto, em função do efeito inibidor do H_2S , o segundo reator deve ser precedido por uma torre de retificação de H_2S presente no efluente hydrogenado no primeiro estágio de reação. Também pode-se avaliar a utilização de um compressor inter-estágio para permitir a operação do segundo reator em maior pressão. Segundo a UOP, empresa licenciadora de processos de refino de petróleo, um processo de HDS em dois estágios pode resultar em destilados médios com cerca de 5 mg/kg de enxofre.

Uma outra alternativa de processo é o projeto de dois ou três leitos catalíticos separados, dentro de único reator, operando em ambos fluxos, co-corrente e contracorrente. Esta configuração foi pioneiramente proposta pela ABB Lummus e Criterion, sendo nomeado como processo SynSat. No projeto em dois estágios, o primeiro reator/leito opera em regime concorrente, e o segundo, em contracorrente, similar ao esquema apresentado na Figura 1.4. A empresa ABB Lummus estima que o projeto em contracorrente possa reduzir o volume de catalisador necessário para se alcançar 97% de dessulfurização em cerca de 16% em relação ao regime em concorrente. O impacto do projeto em contracorrente é ainda mais significativo quando melhoria de cetano (saturação de aromáticos) é desejada em adição à remoção de enxofre (Babich and Moulijn 2003).

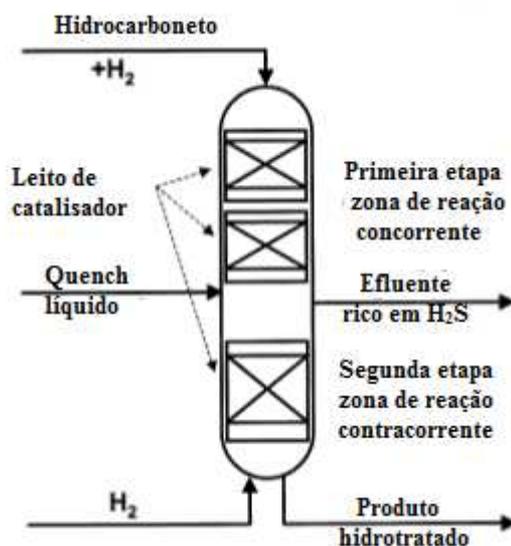


Figura 1.4 - Esquema do processo combinado concorrente e contracorrente da Synsat .
(Babich e Moulijn 2003)

A operação em modo contracorrente pode ser uma solução para as dificuldades do processo convencional em se obter as especificações de enxofre. A corrente de H_2 com maior grau de pureza é introduzida no final do reator, enquanto que a carga líquida é adicionada na entrada do mesmo. Desta forma, onde o reator precisa dessulfurizar os compostos sulfurados mais refratários, a concentração de H_2S é menor e a concentração de H_2 é maior, favorecendo maiores taxas de reação.

Os principais problemas associados à operação em contracorrente residem na menor eficiência de contato líquido-gás e na dificuldade de prevenção de pontos quentes no leito catalítico, uma vez que leitos gotejantes convencionais favorecem o regime de inundação em condições operacionais industriais típicas. Como estratégias para minimizar tais problemas, vários trabalhos sugerem o uso de catalisadores com maior porosidade, leitos catalíticos estruturados e em conformação monolítica. Outra opção seria distribuir o líquido e o gás em sistemas separados, a custo de redução de eficiência na transferência de massa gás-líquido, o que a princípio não se configura como um grande problema, uma vez que reações de hidroprocessamento apresentam resistência à transferência de massa em relativa menor importância, opção esta apresentada na Figura 1.5. (Babich e Moulijn 2003; Kundu 20, Bej *et al.* 2003; Song e Ma 2003).

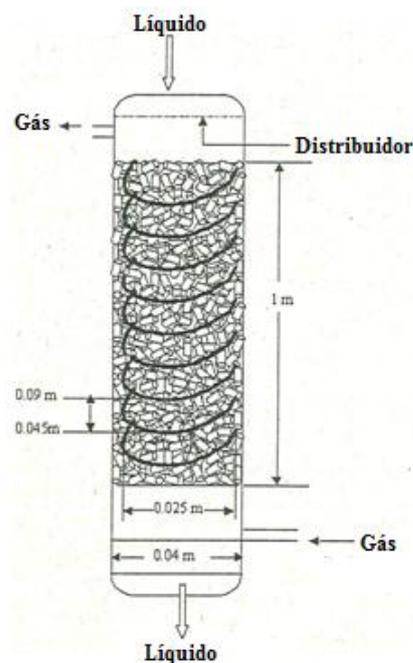


Figura 1.5 - Proposição experimental de reator para estudo de fluidodinâmica de regime de escoamento contracorrente. (Kundu et al. (2003)).

Embora a operação em contracorrente tenha a tendência de apresentar um aumento na perda de carga, nessa configuração de processo ocorreu uma redução da perda de carga em relação ao tradicional concorrente (Kundu et al. (2003)).

Nesse sentido, um estudo preliminar do comportamento fluidodinâmico do reator em regime contracorrente, com ênfase na determinação da perda de carga e do *hold-up* do líquido, torna-se importante para a definição de condições operacionais que irão basear posterior estudo de desempenho catalítico deste processo em escala-piloto em comparação com o processo de HDT convencional.

1.4 Fluido Dinâmica computacional

A fluidodinâmica computacional (CFD) interessa-se por achar a solução numérica das equações diferenciais que regem o transporte de massa, momento e energia na movimentação dos fluidos (equações de Navier-stokes). A Atividade do CFD surgiu e ganhou destaque com a disponibilidade de computadores no início de 1960. Hoje, CFD encontra o uso extensivo na pesquisa básica e aplicada, na concepção de equipamento de engenharia, e no cálculo dos fenômenos ambientais e geofísicos. Desde o início dos anos 1970, os pacotes de software comercial (ou códigos de computador) se tornaram disponíveis, tornando o CFD um componente importante da prática da engenharia.

Durante muito tempo, o projeto (dimensionamento, operação e otimização) de equipamento de engenharia, tais como trocadores de calor, fornos, torres de resfriamento, motores de combustão interna, turbinas a gás, bombas e turbinas hidráulicas, fuselagens de aviões, navios e foguetes dependia da informação empírica meticulosamente gerada. O mesmo aconteceu com vários processos industriais, tais como fundição, soldadura, liga, mistura, secagem, ar-condicionado, a pulverização, a descarga de poluentes ambientais, e assim por diante. A informação empírica é geralmente apresentada na forma de correlações ou tabelas e nomogramas entre as variáveis que influenciam o processo. Essa informação é normalmente contida em manuais e aproveitada por designers e consultores. A principal dificuldade com a informação empírica é que ela é aplicável apenas a um intervalo limitado de escalas de velocidade do fluido, temperatura, tempo, ou comprimento para o qual ela foi gerada. Assim, para fazer um escalado adequado de um equipamento uma nova informação empírica tem que ser gerada, devido a que normalmente os parâmetros de operação de

um novo projeto estão fora dos intervalos da informação empírica disponível. Portanto, novos modelos a escala laboratório tem que ser desenvolvidos e uma vez mais tem que se que estabelecer leis de escala para garantir a semelhança geométrica, cinemática e dinâmica entre os modelos e os equipamentos em escala real, o que tem um custo de tempo e dinheiro.

Claramente, os engenheiros precisam de uma ferramenta independente da escala do processo, que forneça informação rápida, confiável e independente das dimensões do projeto, é aqui que a fluidodinâmica computacional apresenta-se como uma solução no momento de projetar um equipamento, permitindo modelar e simular processos com uma metodologia relativamente fácil de aplicar, tendo como único limite a capacidade computacional disponível.

As simulações permitem a análise detalhada do processo nas etapas iniciais de um projeto com custo baixo, com baixo risco e tempo de resposta menor que um teste experimental. De fato, estas vantagens do CFD são condicionais e poderão ser realizadas somente quando as equações que regem a fluidodinâmica são resolvidas com precisão, o que é extremamente difícil para a maioria dos escoamentos de interesse, devido à limitante computacional. Além disso, deve ser lembrado que as simulações numéricas serão sempre aproximadas, apresentando-se diferenças entre os resultados computados e a realidade.

1.5 Procedimento Computacional.

A técnica fluidodinâmica computacional tem um procedimento padrão o qual esta representado na Figura 1.6 e vai ser a guia no desenvolvimento deste trabalho de pesquisa. *Ranade (2002)*.

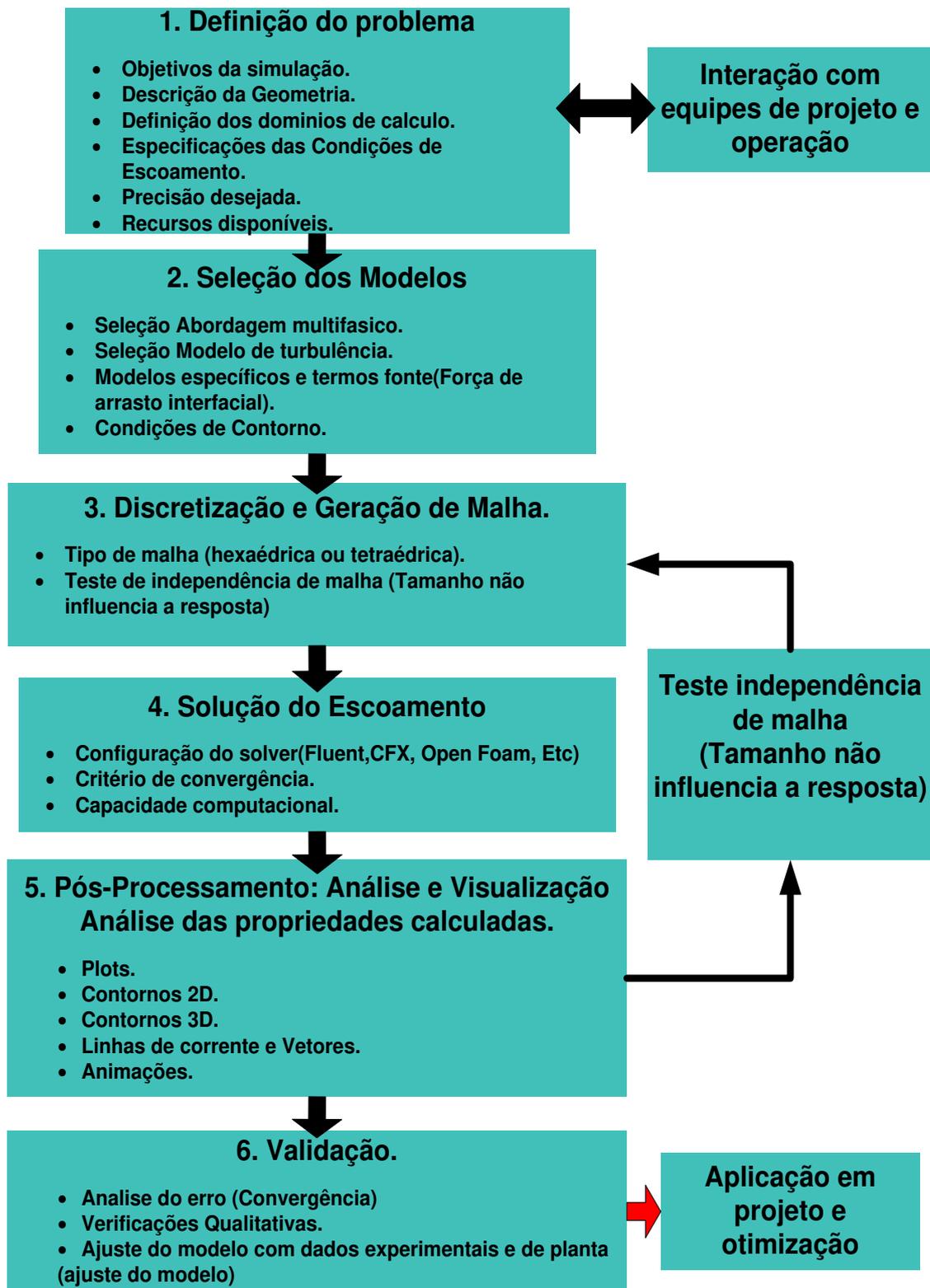


Figura 1.6 - Fluxograma para desenvolver simulação e aplicação dos modelos CFD. Baseado em Ranade (2002).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são abordados alguns tópicos principais da bibliografia nos quais está baseada a definição do problema e a seleção dos modelos que vão descrever a fluidodinâmica do processo de hidrotreamento de óleo diesel. Primeiramente, são abordadas as diferentes configurações dos reatores de leito fixo na indústria de refino de acordo com *Ancheyta. J. Modeling and Simulation of catalytic reactor Petroleum Refining* mostrando as vantagens e desvantagens operacionais de cada um deles. Segundo, vai se mostrar um resumo sobre os principais trabalhos em que a fluidodinâmica computacional é aplicada ao estudo do escoamento multifásico (líquido - gás) em reatores catalíticos mostrando de forma cronológica a evolução da pesquisa. Por último, vai se discorrer sobre a fluidodinâmica dos escoamentos monofásicos e bifásicos através de um leito fixo.

2.1 Princípios Básicos dos reatores de leito fixo

Os reatores de leito fixo são usados para reações gás - líquido com taxas de reação relativamente baixas e onde o catalisador está em estado sólido.

A característica principal deste tipo de reator é que as partículas de catalisador estão fixas dentro do reator, ou seja; os fluidos que estão atravessando o leito não mexem (leito fluidizado) ou transportam (pneumático) as partículas do catalisador. Isso faz que os reatores de leito fixo tenham algumas vantagens:

- Fácil operação contínua.
- Não tem partes móveis.
- A alta conversão de um ou ambos os reagentes é mais fácil de conseguir, porque os fluxos de gases e líquidos através do reator estão perto do fluxo em pistão ideal.
- Não precisa de separação do líquido e catalisador. No entanto, os reatores de leito fixo têm algumas desvantagens.
- Baixas eficiências devido à distribuição dos fluidos no leito, mostrando menor transferência de massa do líquido - gás e do líquido-sólido.
- Difícil "scale up" ou "scale down" por causa do umedecimento incompleto e mudança na distribuição do fluxo de gás e líquido.

- Variações de temperatura com reações exotérmicas em leitos empacotados, normalmente a transferência de calor radial é pobre. Reatores grandes são operados adiabaticamente, porem pontos quentes pode acontecer.

Existem três formas de operação de um reator multifásico de leito fixo, as duas fases podem escoar para baixo em paralelo, para cima em paralelo, ou os fluxos podem escoar em contracorrente. O método mais comum é descendente paralelo, os reatores deste tipo são chamados de reatores "trickle bed". Neste documento vai se falar somente dos escoamentos "trickle bed" concorrente e contracorrente.

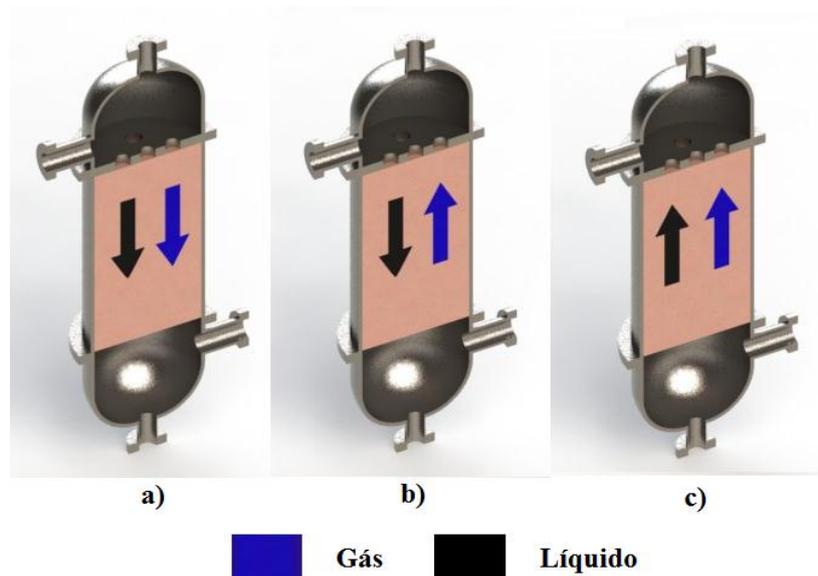


Figura 2.1 - Configurações dos reatores de leito fixo: a) reator Concorrente b) Reator concorrente "upflow" c) contracorrente. (Ancheyta 2011)

Parâmetros importantes nos reatores de leito gotejante (Ranade *et al* 2012):

Queda de pressão [Pa]: é um dos parâmetros mais importantes na hora de projetar reatores de leito fixo. É um dos índices de interação chave para o sistema global e, por conseguinte, frequentemente utilizada como parâmetro para correlacionar predição de outros parâmetros como coeficientes de transferência de massa e calor e umidade do leito. A queda de pressão ao longo do comprimento do catalisador é função do (1) hardware do reator como o diâmetro da coluna, tamanho de partícula e forma e tipo de internos, (2) dos parâmetros operacionais tais a relação de fluxo volumétrico gás-líquido e (3) das propriedades dos fluidos como densidade, viscosidade, tensão superficial e

características da superfície do catalisador. A pressão e temperatura de operação afetam indiretamente a queda de pressão através das propriedades dos fluidos.

O *hold-up* do líquido $[\epsilon_L]$: é definido como o volume de líquido por unidade de volume de leito (ϵ_L). O *hold-up* de líquido é composto de duas partes: o *hold-up* de líquido dinâmico e o *hold-up* do líquido estático, esse último é definido como o volume de líquido por unidade de volume do leito, que permanece no leito após a drenagem do leito. Muitos outros parâmetros de projeto de reatores, como a umidade do leito e os coeficientes de transferência de massa e calor, são dependentes do *hold-up* do líquido.

Velocidade espacial horária líquida (LHSV-liquid hour space velocity) $[h^{-1}]$ é definida como a relação entre o fluxo volumétrico do líquido em horas e o volume total do leito.

Porosidade. É definida como a razão entre o volume do leito que não está ocupado com material e o volume total do leito.

Relação de fluxo volumétrico gás-líquido em condições padrão. $[m^3 \text{ gás STP}/m^3 \text{ líquido}]$. Define-se como o volume do gás injetado no reator por unidade de volume de líquido processado no reator. Para escoamento bifásico gás-líquido através de leito fixo esse parâmetro é importante porque determina o regime de operação e para reatores em contracorrente o ponto de alagamento depende diretamente de essa relação.

2.1.1 Reatores de leito fixo gás - líquido escoamento paralelo descendente (trickle bed).

Os reatores com escoamento descendente são amplamente usados para a hidrogenação na indústria petroleira, sendo mais comuns os processos de hidrodessulfurização, hidrodessnitrogenação, hidrocrackeamento e tratamento de óleos lubrificantes.

Este tipo de reator possui diferentes regimes de fluxo dependendo da relação entre os fluxos de gás e de líquido de operação. Em baixas velocidades de gás e de líquido, a fase gasosa é contínua e o líquido escorre em uma fina lamina sobre as partes úmidas das partículas do catalisador, o reator está operando no regime onde o gás é uma fase contínua. À medida que o fluxo de gás ou líquido são maiores, formam-se ondulações sobre a superfície do líquido e pulsos ocasionais de líquido, o reator está operando em

regime de transição. Em taxas maiores de fluxo, o líquido passa através da coluna em uma série de pulsos, que são zonas de alto *hold-up* do líquido ao longo do diâmetro da coluna. As faixas de frequência de pulso 2 - 6 s⁻¹(Ertl *et al.* (2001)) dependendo do fluxo do líquido e do tamanho de partícula do leito, chama-se de fluxo pulsante. Em fluxos altos de líquido e fluxo baixo de gás, o líquido começa ser a fase contínua com o gás como fase dispersa em pequenas bolhas no líquido. Em condições de baixo fluxo de líquido e alto fluxo de gás, o líquido forma pequenas gotas de líquido que são arrastados no gás no regime de fluxo spray. Na Figura mostra-se o esquema dos diferentes escoamentos.

O comportamento do sistema depende muito dos fluidos envolvidos no processo e as características do leito. Um exemplo são os estudos feitos para ar e água em fluxo descendente por Weekman and Myers, apresentados no livro Harriot (2002). Os resultados são mostrados na Figura 2.3, onde mostra os regimes que os reatores de leito fixo concorrente podem apresentar de acordo com a relação de fluxo. Neste trabalho vai se trabalhar só na região no regime "*Trickle bed*".

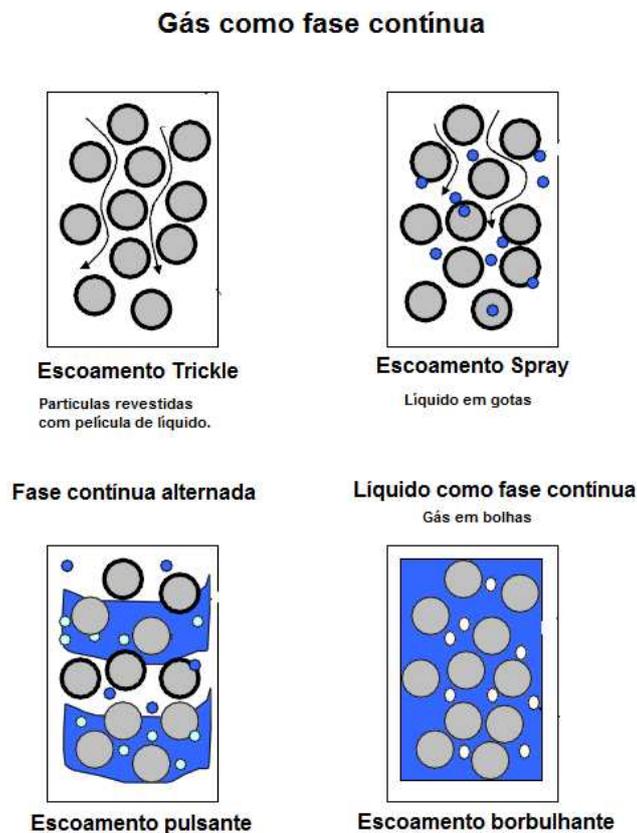


Figura 2.2 - Diagrama dos diferentes tipos de escoamento em leitos fixos.(Motil 2006).

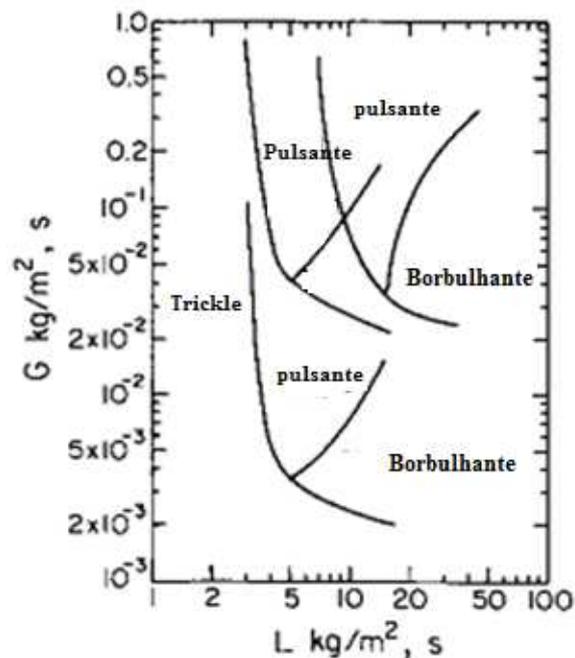


Figura 2.3 - Mapa de fluxo para reatores de leito fixo Ar-Agua. Harriot (2002)

2.1.2 - Reatores de leito fixo gás - líquido escoamento contracorrente.

A operação em modo contracorrente pode ser uma solução para as dificuldades do processo convencional em se obter as especificações de enxofre. A corrente de H_2 com maior grau de pureza é introduzida no final do reator, enquanto a carga líquida é adicionada na entrada superior do reator. Desta forma, onde o reator precisa dessulfurizar os compostos sulfurados mais refratários, a concentração de H_2S é menor e a concentração de H_2 é maior, favorecendo maiores taxas de reação, Mederos e Ancheyta (2007).

Os principais problemas associados à operação em contracorrente residem na menor eficiência de contato líquido-gás e na dificuldade de prevenção de pontos quentes no leito catalítico, uma vez que leitos gotejantes convencionais favorecem o regime de inundação em condições operacionais industriais típicas (Yamada e Goto 2004; Gunjal e Ranade 2007).

Na operação contracorrente, podem-se reconhecer três regimes de fluxo (Stemmet *et al.* (2005)):

- Baixa saturação do líquido: Regime leito gotejante.

- Alta saturação do líquido: Regime borbulhante em leito fixo.
- Alta saturação do líquido: Regime pulsante.

Apesar do fato de que a tecnologia contra-fluxo pode ser considerada como uma tecnologia avançada para a hidrodessulfurização de destilados meios, esta tecnologia já tem sido utilizada, comercializada e patenteada pela companhia ABB Lummus Crest Inc desde 1971 como o processo Lummus Arosat para a hidrogenação de aromáticos e recentemente tem-se reportado que este processo poderia produzir diesel ultra limpo com um conteúdo de enxofre de 1 ppm⁸.

Apesar da importância técnica, a fim de alcançar conteúdos baixos de enxofre no diesel, nota-se que os estudos detalhados para hidrodessulfurização são limitados. A maioria das pesquisas para o processo de HDT são sobre o reator convencional de leito gotejante (TBR), enquanto que apenas alguns documentos relativos á análise do escoamento contracorrente têm sido relatados. Destaca-se o trabalho desenvolvido por (Mederos e Ancheyta 2007). O modelo reacional contemplou as principais reações envolvidas no HDT de Diesel: hidrodessulfurização, hidrodesnitrogenação e saturação de aromáticos. As simulações foram desenvolvidas para reatores em escala de planta-piloto e industrial e os resultados foram avaliados em termos da variação temporal e axial da pressão parcial de H₂, temperatura e concentrações de enxofre, H₂S e H₂ na fase líquida, comparando o desempenho da operação convencional concorrente e a contracorrente, mostrando-se menores conteúdos de enxofre nos produtos na operação contracorrente.

A primeira tarefa na hora de projetar um reator de leito fixo em regime contracorrente é entender como é o desempenho do catalisador e como este influencia nos parâmetros operacionais do reator (queda de pressão, *hold-up*, conversão, etc). Porém não é um tema simples devido as complexas interações fluido dinâmicas que existem entre o leito fixo (catalisador) e os fluidos que estão escoando ao longo do reator, fazendo o "scale up" um trabalho difícil com empirismos e aproximações baseadas em parâmetros hidrodinâmicos globais, tais como a queda de pressão e *hold-up* (Gunjal e Ranade (2007); Mederos e Ancheyta (2007)).

2.2 "Revamps", Patentes e Tecnologias comercialmente disponíveis

De acordo com (Stanislaus *et al.* 2010), tem sido reportado pelas companhias de manufatura que a maior parte das plantas de hidrotreatamento convencionais (concorrente leito fixo) instaladas para satisfazer 500 ppm nos anos 90's podem ser melhoradas e modificadas para obter diesel de baixo conteúdo de enxofre (10ppm) com baixo investimento.

As opções mais importantes para ser consideradas para uma melhora são:

- Usar catalisadores altamente ativos.
- Incrementar a severidade operacional (aumentar temperatura, aumentar a pressão de hidrogênio, baixos LHSV).
- Incrementar o volume do catalisador (reator adicional)
- Remoção de H₂S do gás de reciclo.
- Melhorar a distribuição gás/líquido no reator.
- Usar matérias primas mais fácil de processar com ponto final de ebulição mais baixo.

Uma combinação das opções acima pode ser necessária para atingir a meta de nível de enxofre de forma eficaz. A Seleção da opção mais adequada ou uma combinação dessas é específico para cada refinaria, dependendo da configuração da unidade, parâmetros de desenho existente para a hidrodessulfurização, qualidade de matéria-prima, a disponibilidade hidrogênio, etc. Na bibliografia de Stanislaus *et al.* (2010) mostra-se um resumo das tecnologias atualmente disponíveis no mercado.

2.2.1 Processos HDT em duas etapas

Os processos em duas etapas usando leitos fixos têm sido desenvolvidos e comercializados por algumas companhias licenciadores. Existem diferentes patentes para este tipo de tecnologia, porem todas consistem em dois reatores de leito fixo em regime concorrente. As companhias que propõem essa tecnologia para a produção de diesel de baixo conteúdo de enxofre são: Topsoe, UOP e IFP.

2.2.2 Tecnologia Syn

Essa tecnologia foi desenvolvida pela empresa Synalliance, a qual é uma associação composta pelas companhias Shell Global Solutions, ABB Lummus Global e Criterion Catalyst Company, e apresentando-se em três diferentes produtos: SynHDS, SynShinft e SynSat. O hidrogênio e o hidrocarboneto são processados em escoamento concorrente para atingir uma dessulfurização em um primeiro reator. O produto dessulfurizado da primeira etapa é tratado com hidrogênio em uma “stripper” para retirar o H₂S produzido e depois reprocessado em um segundo reator em regime contracorrente usando um catalisador de metal nobre, o que permite uma alta pressão parcial de hidrogênio nessa parte do processo para retirar os compostos de enxofre menos reativos.

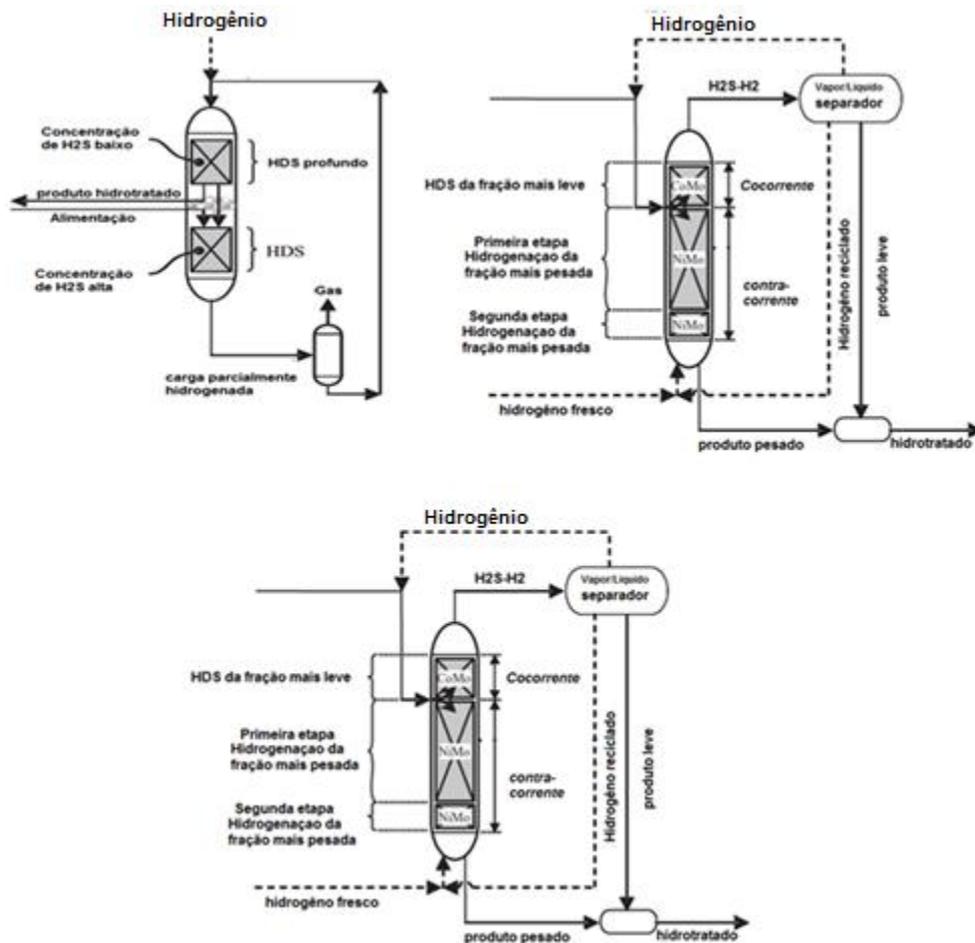


Figura 2.4 - Tecnologias SYN que empregam o conceito de misturar escoamentos concorrente-contracorrente.

2.2.3 Tecnologia de destilação reativa catalítica em Multicamadas.

Essa tecnologia foi projetada para hidrodessulfurização do óleo diesel hidrotando as frações leves e pesadas em leitos catalíticos diferentes, aquecendo e separando em uma zona flash dentro do reator. O reator mistura a destilação catalítica e as características do hidrotamento em regime contracorrente. A licença pertence á Mochida et al (1996).

2.2.4 Processo MAK

MAK é um processo de hidro refino licenciada por ExxonMobile, Akzo Nobel, Kellogg e Total-Fina. De acordo com, Stanislaus *et al.* (2010), esta tecnologia pode ser empregada para a hidrodessulfurização do diesel e atingir o conteúdo de enxofre de 10 ppm e além disso, melhorar as propriedades como: o ponto de nuvem e número de cetano.

Essa tecnologia mistura 5 processos diferentes:

1. UDHDS: hidrodessulfurização profunda usando catalisador de CoMo.
2. HDHDC: hidrocraqueamento de destilados pesados usando catalisador de NiMo.
3. HDar: hidrogenação de aromáticos policíclicos usando catalisador de metais preciosos.
4. MIDW: desparafinagem por hidroisomerização de parafina.
5. CFI: hidrocraqueamento seletivo de n-parafina.

2.2.5 Tecnologia Isotérmica.

Essa tecnologia foi desenvolvida por as companhias Process Dynamics e Linde BOC Process plants (LBPP). O principio básico de esse processo é enriquecer o hidrocarboneto com hidrogeno chamado de presaturação em um reator concorrente de pretratamento antes de entrar no leito catalítico. O reator de pretratamento se encontra antes do reator principal. A corrente de alimentação é misturada com parte da corrente previamente hidrotada no pre-tratador e saturada com hidrogeno, o que permite o controle da temperatura dentro do reator principal por conta da presença de hidrocarbonato previamente hidrotado, tendo um efeito de autocontrole da reação, de ai pega o nome de processo isotérmico. As reações acontecem a reatores concorrentes.

A primeira planta comercial de hidrotratamento foi completada em 2003 na refinaria da empresa Giant industries in Ciniza, Novo México.

2.2.6 Tecnologia POLF

Neste processo, o hidrocarboneto é externamente saturado com hidrogênio em um presaturador e somente o líquido saturado é levado no reator catalítico, tendo um reator líquido-sólido. O processo é baseado no princípio do que a quantidade do hidrogênio dissolvido é maior que a quantidade do hidrogênio consumido nas reações de hidrotratamento.

De acordo com Stanislaus *et al.* (2010), esta tecnologia é mais econômica que a tecnologia convencional trifásica e tem apresentado 2,5 vezes mais hidrodesulfurização que o processo com reatores de leito gotejante.

2.2.7 Pretratamento SK para hidrodessulfurização

Esta tecnologia foi desenvolvida por SK Corporation Korea. O processo envolve uma remoção absorviva de nitrogênio usando compostos polares e depois a corrente é levada para um hidrotratamento catalítico. Esse esquema de processamento mostra uma maior eficiência na produção de diesel com baixo conteúdo de enxofre por conta da remoção do nitrogênio.

2.2.8 Integração hidrocraqueamento em pressão moderada/processo de hidrotratamento

O processo é uma abordagem recente para a produção de óleo diesel limpo a partir de gasóleos pesados. O gasóleo entra no processo e é misturado com hidrogênio reciclado para ser enviado para o reator para ser hidrotratado. O efluente é resfriado, despojado e fracionado em a seção de destilação. A parte pesada hidrotratada é enviada para FCC e o corte diesel é misturado com hidrogênio fresco e enviado para hidrotratamento mais uma vez. Comparando com unidades separadas, esse processo reduz o investimento e os custos operacionais de equipamento e oferecendo flexibilidade para uma melhor integração energética.

2.3 Fluidodinâmica dos leitos fixos monofásicos

O primeiro trabalho apresentado referente ao escoamento em leitos fixos, ou em meios porosos, foi divulgado em 1930 por Darcy, como resultado de suas observações sobre o fluxo de água através de meios de areia de várias espessuras. Ele constatou que para escoamentos laminares a taxa de fluxo é proporcional à queda de pressão (ΔP) e inversamente proporcional à viscosidade (μ) e ao comprimento. Este princípio ficou perpetuado como “lei de Darcy” e se aplica a uma única fase fluida percolando um meio poroso em escoamento lento (laminar) e pode ser escrita na forma:

$$q = \frac{k \Delta P}{\mu L} \quad (2.1)$$

A permeabilidade (k) é a propriedade mais importante na descrição do escoamento através de um meio poroso e indica a facilidade com que o fluido escoar através dos poros. A permeabilidade é função da porosidade (fração de vazios do leito), uma vez que no escoamento em um leito fixo apenas parte da área da seção transversal total está disponível para o fluxo do fluido. Kozeny-von Cárman expressou a permeabilidade de um meio da seguinte forma:

$$k = \frac{\varepsilon^3}{\beta(1-\varepsilon)^2 a_p^2} \quad (2.2)$$

Sendo a_p a superfície específica da partícula em m^{-1} e definida como:

$$a_p = \frac{S_p}{V_p} \quad (2.3)$$

Onde S_p é a área de superfície da partícula em m^2 e V_p o volume da partícula em m^3 . Para partículas esféricas tem-se que a superfície específica é expressa:

$$a_p = \frac{6}{D_p} \quad (2.4)$$

A Equação 2.2 torna-se:

$$k = \frac{D_p^2 \varepsilon^3}{36\beta(1-\varepsilon)^2} \quad (2.5)$$

Onde D_p é o diâmetro da esfera e β é constante de Kozeny, um parâmetro obtido experimentalmente que depende da forma das partículas e da porosidade do meio. Posteriormente Carman (1938) aplicou a equação aos resultados experimentais do escoamento através de leitos recheados observando que $\beta = 5$.

Considerando o diâmetro a fração de volume das partículas no leito como $(1 - \varepsilon)$ temos:

$$a = a_p(1 - \varepsilon) = \frac{6}{D_p}(1 - \varepsilon) \quad (2.6)$$

Onde a é a razão entre a superfície total do leito e o volume total do leito. A velocidade intersticial média (v) em m/s está relacionada com a velocidade superficial q que considera a secção transversal do leito sem o material de empacotamento.

$$q = \varepsilon v \quad (2.7)$$

O raio hidráulico r_H é definido como a razão entre a área da secção transversal disponível para o escoamento e o perímetro molhado.

$$r_H = \frac{\text{volume de vazios disponível para o escoamento}}{\text{superfície total molhada dos sólidos}}$$

$$r_H = \frac{\text{volume de vazios} / \text{volume do leito}}{\text{superfície molhada} / \text{volume do leito}}$$

$$r_H = \frac{\varepsilon}{a} \quad (2.8)$$

Substituindo a equação 2.6 na 2.8, temos que:

$$r_H = \frac{\varepsilon}{6(1-\varepsilon)} D_p \quad (2.9)$$

Uma vez que o diâmetro equivalente é igual a $4 \times r_H$, o número de Reynolds para um leito fixo, utilizando as equações 2.9 e 2.7, é definido como:

$$Re = \frac{(4r_H)v\rho}{\mu} = \frac{4}{6(1-\varepsilon)} \frac{D_p q \rho}{\mu} \quad (2.10)$$

Ergun (1956) definiu o numero de Reynolds em leitos fixos como:

$$Re_p = \frac{D_p q \rho}{(1-\varepsilon)\mu} \quad (2.11)$$

Para escoamento laminar podemos combinar a “lei de Darcy” e a permeabilidade Kozeny-von Cárman de está forma:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{36\beta q \mu (1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 D_p^2} \quad (2.12)$$

Experimentos indicam que a constante deve ser igual a 150, resultado na equação de Blake-Kozeny para fluxo laminar, onde a porosidade $< 0,5$ e $Re_p < 10$; logo;

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 q \mu (1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 D_p^2} \quad (2.13)$$

Para o fluxo de fluido newtoniano a vazões mais elevadas (Turbulento), os resultados experimentais levam a desvios significativos da “lei de Darcy”, e não se consegue mais correlacionar os resultados teóricos e experimentais utilizando a forma simplificada da equação 2.13.

Para escoamento turbulento as perdas por energia cinética podem ser calculadas a partir da equação deduzida para determinar a queda de pressão em tubos.

$$\frac{\Delta P_f}{L} = 4f\rho \frac{v^2}{2D} \quad (2.14)$$

Substituindo as relações para a velocidade superficial e o raio hidráulico, temos:

$$\frac{\Delta P}{L} = 3f\rho \frac{q^2 (1-\varepsilon)}{D_p \varepsilon^3} \quad (2.15)$$

Considerando o escoamento turbulento o fator de fricção alcança um valor constante. Dados experimentais indicam que $3f=1,75$. Desta forma a equação para escoamento turbulento $Re_p > 100$, denominada equação Burke-Plummer, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\Delta P}{L} = 1,75 \frac{q^2 (1-\varepsilon)}{D_p \varepsilon^3} \quad (2.16)$$

Ergun (1957) obteve uma equação semi-empírica, válida para os regimes laminar e turbulento, chegando-se na famosa “equação de Ergun” para o cálculo da queda de pressão:

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{q\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 D_p^2} + 1,75 \frac{q^2 (1-\varepsilon)}{D_p \varepsilon^3} \quad (2.17)$$

O primeiro termo da equação de Ergun é predominante para o regime laminar, enquanto que o segundo tem maior importância para valores mais elevados de Reynolds, devido ao termo quadrático de velocidade superficial.

De forma geral, chamam-se E_1 como a constante do termo viscoso (também chamada de constante de Blake-Kozeny-Carman) e E_2 como a constante do termo inercial (constante de Burke-Plummer). A equação de Ergun fica então:

$$\frac{\Delta P}{L} = E_1 \frac{q\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 D_p^2} + E_2 \frac{q^2 (1-\varepsilon)}{D_p \varepsilon^3} \quad (2.18)$$

2.4 Fluidodinâmica computacional para reatores de leito fixo bifásicos líquido - gás.

No trabalho desenvolvido por (Motil 2006), apresenta-se um resumo de todos os modelos empíricos e fenomenológicos desenvolvidos para a predição da queda de pressão e saturação do líquido em reatores de leito fixo para diferentes geometrias e regimes de escoamento. Estes modelos são geralmente baseados em parâmetros hidrodinâmicos globais, assumindo fluxo pistonado e porosidade constante, o que é um caso muito ideal. Por exemplo, a utilização eficaz do leito depende do tipo de distribuidores, efeitos na parede, caminhos preferenciais do líquido e umidade parcial das partículas do catalizador (Ancheyta 2011). Para estudar este tipo de efeitos fluidodinâmicos dentro do leito a técnica CFD pode ajudar bastante. Nesta parte do documento, mostram-se as diferentes abordagens e estudos desenvolvidos para os reatores de leito fixo em regime de operação “*trickle bed*”.

2.4.1 Abordagens de Modelagem em escoamento multifásico

Escoamento multifásico se refere à situação em que mais de uma fase está presente. Os fluidos não estão misturados em uma escala microscópica mostrando uma interface discernível entre eles. Neste tipo de problema, cada fluido pode possuir o seu próprio campo de velocidades (escoamento não homogêneo), isto devido à baixa interação interfacial, por outro lado, quando o arrasto entre os fluidos é muito grande, eles podem compartilhar o mesmo campo de velocidades (escoamento homogêneo).

Em geral, duas abordagens são usadas para modelar a dinâmica de fluidos de tais reatores. O primeiro usa uma abordagem de parâmetros globais de uma região porosa (distribuição da porosidade, permeabilidade, resistência inercial, etc.) e trata a geometria irregular do leito como um meio isotrópico ou não-isotrópico poroso. A segunda abordagem trata o leito como uma geometria rigorosamente modelada, onde cada partícula do meio é simulada. Obviamente, a segunda abordagem é computacionalmente exigente e só pode ser aplicado a uma pequena região do reator, para simular um reator inteiro demandaria muito poder computacional, fazendo a simulação impossível de se desenvolver com tecnologia computacional atual, no entanto, pode servir como um instrumento útil de aprendizagem. A maioria das simulações de engenharia de fluxo em meios porosos (como o fluxo através de reatores de leito fixo ou em feixes de tubos de trocador de calor) utilizam a primeira abordagem (Ert *et al.* (2001) ; Gunjal e Ranade (2007); Lopes e Quinta-Ferreira (2009)), por tanto, baseando-se nos objetivos do presente trabalho descarta-se o uso da segunda abordagem.

Dependendo do tipo e natureza do escoamento estudado, existem duas formulações matemáticas para a modelagem e simulação de um escoamento multifásico em um meio isotrópico ou não-isotrópico poroso, Euleriano-Euleriano e Euleriano-Lagrangiano.

No modelo baseado na formulação Euleriana-Lagrangeana cada gota da fase líquida é modelada individualmente como uma partícula, através da segunda lei de Newton, que inclui forças externas, de interação com o gás, de pressão e também forças partícula- partícula. Portanto, a parte Lagrangeana é responsável pela atualização da velocidade e da posição das partículas enquanto que a parte Euleriana atualiza a densidade e velocidade do gás. Um limitador óbvio desta metodologia consiste na quantidade de partículas que compõe uma operação industrial, o que demanda grande capacidade computacional.

2.4.2 Equações de fechamento

Na formulação Euleriana-Euleriana para fluxos dispersos, discutido inicialmente por Ishii (1975), ambas fases são tratadas como contínuas e interpenetrantes que interagem entre si. São feitas médias entre as equações ao se aplicar pesos de fração volumétrica nas equações instantâneas de conservação de massa, quantidade de movimento e energia. Ao utilizar essa abordagem têm-se mais incógnitas do que equações, fazendo-se necessária a utilização de equações de fechamento (*Closure laws*), sendo estas geralmente empíricas. Na modelagem deste tipo de problemas encontram-se na literatura diferentes equações de fechamento para calcular as interações gás - líquido, gás - sólido e líquido-sólido e, de acordo com Gunjal e Ranade (2007), basicamente podem-se classificar em três grupos: o modelo de permeabilidade relativa apresentado pela primeira vez por Sáez e Carbonell (1985), o modelo de balanço de forças dos autores Attou *et al.* (1999) e o modelo "slit" desenvolvido por Holub *et al.* (1992), sendo os dois primeiros os mais utilizados na atualidade para simulações gás - líquido em reatores de leito fixo (

Tabela 2.2).

2.4.3 Constantes de Ergun

As constantes da equação de Ergun são determinadas empiricamente para cada tipo geometria de partícula (Nemec e Levec 2005). Os valores de essas constantes são os que permitem aos modelos interfaciais (equações de fechamento) levar em conta o efeito da tortuosidade e a forma de partícula para cada tipo de catalisador. Normalmente na literatura reportam-se valores para as constantes para leitos fixos constituídos por esferas ($E_1=150$ e $E_2=1,75$), o que constitui um caso muito ideal devido a que normalmente nos reatores de hidrotreatamento, por exemplo, usam-se partículas em forma de "trilobe". De acordo com Nemec e Levec (2005), a constante de Blake-Kozeny-Carman para o termo viscoso (E_1) e a constante de Burker-Plummer para o termo inercial (E_2) podem ser modificadas a partir de dados experimentais para melhorar a precisão na predição da queda de pressão em leitos onde a forma de partícula não é esférica.

Os valores para as constantes, que foram determinados por Nemec e Levec (2005) e que depois foram usadas e testadas por Gunjal e Ranade (2007) na predição do

comportamento fluido dinâmico de um reator de hidrotratamento, são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Constantes para a equação de Ergun reportadas na literatura para diferentes formas de partículas. Dados reportados em Gunjal e Ranade (2007) e Nemeç e Levec (2005).

<i>Ilustração</i>	<i>Forma</i>	H/d_p	$E1$	$E2$
	Esfera		180-215	1,8-2,4
	Cilindro	0,37	280	4,6
	Cilindro	1	200	2
	Cilindro	2,94	240	2,4
	Cilindro	3,81	230	2,5
	Cilindro	5,77	250	2,5
	Trilobe	4,33	263-295	4,71-4,99
	Quatrilobe	3,85	292-294	3,9-4,19

Tabela 2.2 - Modelos hidrodinâmicos para a predição de queda de pressão e “hold-up” do líquido em leitos gotejantes “Trickle bed”.

<i>Tipo de modelo</i>	<i>Formulação tipo Ergun</i>	<i>Referencia</i>
Equação Ergun (monofásico)	$\frac{F_G}{\varepsilon_B} = \frac{E_1 \mu_G (1 - \varepsilon_B)^2}{d_p^2 \varepsilon_B^3} U + \frac{E_2 \rho_G (1 - \varepsilon_B)}{d_p \varepsilon_B^3} U^2$	Ergun (1957)
Modelo de permeabilidade relativa	$\frac{F_G}{\varepsilon_G} = \left(\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_B - \varepsilon_L} \right)^{4,8} \left[\frac{E_1 \mu_G (1 - \varepsilon_B)^2}{d_p^2 \varepsilon_B^3} U_G + \frac{E_2 \rho_G (1 - \varepsilon_B)}{d_p \varepsilon_B^3} U_G^2 \right]$ $\frac{F_L}{\varepsilon_L} = \left(\frac{\varepsilon_B - \varepsilon_L^o}{\varepsilon_L - \varepsilon_L^o} \right)^{2,43} \left[\frac{E_1 \mu_L (1 - \varepsilon_B)^2}{d_p^2 \varepsilon_B^3} U_L + \frac{E_2 \rho_L (1 - \varepsilon_B)}{d_p \varepsilon_B^3} U_L^2 \right]$	Sáez e Carbonell (1985)

Tipo de modelo	Formulação tipo Ergun	Referencia
Modelo “single slit” (original)	$\frac{F_G}{\varepsilon_G} = \frac{E_1 \mu_G (1 - \varepsilon_B)^2}{d_p^2 (\varepsilon_B - \varepsilon_L)^3} U_G + \frac{E_2 \rho_G (1 - \varepsilon_B)}{d_p (\varepsilon_B - \varepsilon_L)^3} U_G^2$ $\frac{F_L}{\varepsilon_L} = \frac{E_1 \mu_L (1 - \varepsilon_B)^2}{d_p^2 \varepsilon_L^3} U_L + \frac{E_2 \rho_L (1 - \varepsilon_B)}{d_p \varepsilon_L^3} U_L^2$	Holub <i>et al.</i> (1992)
Modelo fundamental de balanço de forcas	$\frac{F_{GL}}{\varepsilon_G} = \left[\frac{E_1 \mu_G (1 - \varepsilon_G)^2}{d_p^2 \varepsilon_G^2} \left(\frac{\varepsilon_S}{1 - \varepsilon_G} \right)^{2/3} + \frac{E_2 \rho_G U_G - U_L (1 - \varepsilon_G)}{d_p \varepsilon_G} \left(\frac{\varepsilon_S}{1 - \varepsilon_G} \right)^{1/3} \right] (U_G - U_L)$ $\frac{F_{Gs}}{\varepsilon_G} = \left[\frac{E_1 \mu_G (1 - \varepsilon_G)^2}{d_p^2 \varepsilon_G^2} \left(\frac{\varepsilon_S}{1 - \varepsilon_G} \right)^{2/3} + \frac{E_2 \rho_G U_G (1 - \varepsilon_G)}{d_p \varepsilon_G} \left(\frac{\varepsilon_S}{1 - \varepsilon_G} \right)^{1/3} \right] U_G$ $\frac{F_{Ls}}{\varepsilon_L} = \left[\frac{E_1 \mu_L (1 - \varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon_L^2} + \frac{E_2 \rho_L U_L (1 - \varepsilon)}{d_p \varepsilon_L} \right] U_L$	Attou <i>et al.</i> (1999)

2.5 Trabalhos CFD desenvolvidos para reatores gás-líquido "trickle bed"

Na literatura encontram-se diferentes trabalhos desenvolvidos pela técnica CFD para o estudo do escoamento bifásico líquido-gás em reatores de leito fixo. A seguir mostram-se os trabalhos mais representativos:

Attou *et al.* (1999) apresentaram um modelo unidimensional concorrente que envolve equações de balanço deduzidas a partir das leis de conservação de massa e momentum macroscópicas para cada fluido no sistema. As forças de interação Líquido-Sólido e Gás-Líquido são formuladas baseadas na equação Kozeny-Carman. Os cálculos da saturação líquido e gradiente de pressão a partir do modelo apresentaram boa concordância com dados experimentais obtidos em uma ampla gama de pressão de operação (0,1-10 MPa) para vários sistemas gás-líquido e tipos de recheios. Para os valores mais elevados da velocidade superficial de gás e pressão de operação o modelo subestima a gradiente de pressão devido ao arrastamento de gotas e a regime de fluxo pulsante da interface gás-líquido que não são tidos em conta.

Sun *et al.* (2000) apresentaram um modelo multifásico que envolve as equações de Navier-Stokes com uma abordagem euleriano-euleriano para resolver um escoamento gás-líquido em contracorrente através de um domínio poroso tridimensional. O coeficiente de arrasto líquido-gás é calculado pela correlação apresentada por (Robbins 1991) e o efeito fluido-sólido pelo uso da lei de Darcy. A variação radial da porosidade é calculada pela equação de distribuição apresentada por (Vortmeyer e Schuster 1983). Uma expressão para o coeficiente de dispersão da fração volumétrica foi desenvolvida e incorporando modelo para ter em conta o espalhado do líquido dentro do reator. Usou-se o modelo de turbulência k- ϵ para o gás e o líquido. A validade do modelo foi demonstrada comparando os resultados obtidos com dados experimentais para um reator de 0.6m de largura preenchido com anéis de 25 mm de diâmetro.

Propp *et al.* (2000) assumiram que o escoamento nos reatores "Trickle bed" é governado pelas equações de fluxo no médio poroso como a lei de Darcy e equação de conservação de massa. Neste trabalho foram examinados os efeitos da equação da lei de

Ergun, pressão capilar e a variação espacial da porosidade. Os autores não realizaram a validação explícita com resultados experimentais.

Souadnia e Latifi (2001) desenvolveram um modelo fenomenológico unidimensional que foi resolvido pela técnica dos volumes finitos, onde as forças de arrasto são calculadas através das equações desenvolvidas por (Sáez e Carbonell 1985) e a porosidade no leito foi assumida constante e uniforme.

Jiang *et al.* (2001). O coeficiente forças de interação fluido - sólido foram obtidos usando o modelo de (Holub *et al.* 1992) e o coeficiente de arrasto interfacial foi calculados pelo modelo de Attou *et al.* (1999). O efeito da umidade do leito sobre a distribuição de fluxo foi incorporado ao modelo através da pressão capilar avaliada pela J-função para o sistema água-ar. Para o sistema gás - líquido concorrente a predição do modelo da queda de pressão e a saturação de líquido é comparável como os dados experimentais mostrados por (Szady e Sundaresan 1991).

Gunjal *et al.* (2003). Um modelo CFD baseado na abordagem Euleriano-Euleriano foi desenvolvido para simular o escoamento concorrente gás - líquido em um reator "Trickle bed". Neste trabalho, os experimentos foram feitos para estudar a queda de pressão, o "hold-up" do líquido e a distribuição do tempo de residência (RTD) para um leito úmido e seco. As forças interfaciais foram modeladas usando o modelo apresentado por Attou *et al.* (1999), incorporando os efeitos da pressão capilar e variação da porosidade em geometrias 2D e 3D.

Gunjal *et al.* (2005). Extensão de seu trabalho anterior. Neste trabalho o autor simulou um regime spray estudando a histereses na queda de pressão. Além disso, mostrou a capacidade do modelo de rodar com fluxos pulsantes (escoamentos periódicos). Os resultados obtidos estiveram razoavelmente de acordo com os dados experimentais. O autor sugeriu que a técnica CFD é uma ferramenta importante para projetar equipamentos.

Yuan *et al.* (2005). O autor avaliou um leito estruturado pela técnica CFD e experimentalmente. A queda de pressão e o "hold-up" do líquido foram simuladas para um escoamento Gás -Líquido em regime cruzado-contracorrente em uma coluna recheia usando a abordagem euleriano - euleriano bifásico resolvido no CFX4.4. O modelo de interação interfacial usado foi o apresentado por Attou *et al.* (1999) e a equação

empírica usada para determinar a distribuição radial da porosidade foi a correlação apresentada por Shijie (2001). O autor comparou os resultados simulados com resultados experimentais para mesma geometria, ele reportou que a simulação representou bem os resultados experimentais.

Gunjal e Ranade (2007). Este artigo foi principalmente focado na avaliação do desempenho dos reatores de hidroprocessamento em escala comercial (1,9m de diâmetro 8m de comprimento) e laboratório (0,019 m de largura 0,5m de comprimento), utilizando modelos de CFD. O autor usou o modelo CFD para a predição dos parâmetros hidrodinâmicos para as duas escalas do reator estudadas incluindo a cinética química para quatro reações principais que acontecem no hidrotreatamento do diesel. Um modelo CFD bidimensional baseado na abordagem Euleriano-Euleriano foi utilizado para a simulação, onde os coeficientes de arrasto interfaciais foram calculados pelo modelo apresentado por Attou *et al.* (1999). O perfil de distribuição radial da porosidade foi calculado pela equação do Gary (1991). Neste trabalho reporta-se resultados de queda de pressão e saturação de líquido para diferentes tipos de leitos. Também se mostra resultados de conversão dos compostos de enxofre estudados e concentração de H₂S obtidos via simulação do modelo cinético desenvolvido por Chowdhury *et al.* (2002) para diferentes condições de operação do reator. Os resultados fluidodinâmicos do modelo para o reator comercial estiveram de acordo com os dados experimentais, caso diferente para os resultados obtidos para o reator a escala laboratório onde o autor reporta a falta de dados experimentais para comparação. Este é o único trabalho encontrado na literatura onde falam especificamente de simulação CFD de reatores de leito fixo para hidrotreatamento de Diesel.

Atta *et al.* (2007). O objetivo deste estudo foi desenvolver um modelo CFD para previsão dos parâmetros hidrodinâmicos queda de pressão e saturação de líquido ("Hold-up" do líquido) em um reator gás - líquido de leito fixo concorrente. O modelo apresentado é um modelo euleriano bifásico formulado para um escoamento através de um domínio poroso bidimensional onde as interações interfaciais foram calculadas usando o conceito de permeabilidade relativa apresentado por Saez e Carbonell (1985). O autor comparou os resultados obtidos pelo modelo com dados experimentais disponíveis na literatura Szady e Sundaresan (1991), mostrando a capacidade deste modelo para prever os parâmetros de hold-up de líquido e queda de pressão.

Atta *et al.* (2010). Extensão de seu trabalho anterior desenvolvido para comparar diferentes correlações que usam o conceito de permeabilidade relativa apresentado pela primeira vez por Saez e Carbonell (1985). O autor compara os dados obtidos nos modelos com dados experimentais disponíveis na literatura (Al-Dahhan e Dubukovic (1994), Larachi *et al.* (1990)).

Bazmi *et al.* (2011). Neste trabalho foi apresentado uma simulação de um escoamento bifásico usando a abordagem euleriana - euleriana para um escoamento monofásico de nitrogênio e para um sistema bifásico nitrogênio - água através de dois leitos construídos de forma diferente (o autor os chama de denso e meio) aonde as interações interfaciais foram calculadas usando o modelo interfacial apresentado por Attou *et al.* (1999). Os cálculos foram feitos em uma malha tridimensional de 200000 volumes de controle para uma geometria cilíndrica de 15 cm de largura e 100 cm de comprimento. Os resultados obtidos nesta simulação foram comparados com dados experimentais e resultados apresentados por (Nguyen *et al.* 2005).

Na Tabela 2.3 são mostrados os detalhes das condições da geometria e da simulação dos principais artigos desenvolvidos para reatores de leito fixo em CFD.

Tabela 2.3 - Condições simuladas nos diferentes artigos.

	Sun et al. (2000)	Gunjal et al. (2005)	Yuan et al. (2005)	Ranade et al.(2007)	Bazmi et al. (2011)
Geometria	3D simetria	2D simetria	2D	2Dsimetrico	3D
Diâmetro leito(m)	0,6	0,114 - 0,194	0,3	0,019 -1,9	0,14
Comprimento leito(m)	3	1	1	0,5 - 8	1
Tipo recheio	Anéis	Esferas vidro	Estruturado-Esferas	Esferas	trilobe
Diâmetro partícula(m)	0,0025	0,003-0,006	0,005	0,002	0.003
Porosidade	0,94	0,36-0,37	0,4	0,5	0.4
Distribuição porosidade	Vortmeyer	Muller(1991)	Liu (2001)	Muller(1991)	Própria do autor
Distribuidor	Sim	Não	Chicanas 25mm	Não	Sim
Condições de operação					
Sistema	Ar - água Ar-Isopar	Ar- água	Ar- água	Hidrogênio-Diesel	Nitrogênio- água
Fluxo gás	0.47-1.13 kg/m2s	0,22-0,44 m/s	0 - 1 m/s	200 (Vg/Vl)	0.01-0.15m/s
Fluxo Líquido	4.78 kg/m2s	0 - 10 kg/m2s	0,005m/s	1-5 LHSV	1-10 L/min
Regime	Contracorrente	Concorrente	Contracorrente	Concorrente	Concorrente
Pressão de operação	1 atm	1atm	1atm	20-28 MPa	1 Bar
Temperatura de operação	25 °C	25 °C	25 °C	573-693 °F	25 °C
Modelo matemático e met. numérico					
Abordagem multifásica	Euleriano-Euleriano	Euleriano-Euleriano	Euleriano-Euleriano	Euleriano-Euleriano	Euleriano-Euleriano
Modelo interfacial	Slit	Attou et al. (1999)	Attou et al. (1999)	Attou et al. (1999)	Attou et al. (1999)
Modelo turbulência	k-ε	Laminar	k-ε gas - laminar liquido	Laminar	Não fala
Malha	Hexaédrica	Quadro 2D	Quadro 2D	Quadro 2D	200000 volumes
Solver	CFX-4	Fluent 6.1	CFX 4.4	Fluent 6.2	Não especifica
Acoplamento P-V	SIMPLE	não especifica	SIMPLEC	não especifica	SIMPLE
Interpolação	Upwind	não especifica	não especifica	não especifica	Upwind
Critério Convergência	não especifica	não especifica	não especifica	não especifica	1,00E-05
Passo de tempo	não especifica	0,005s	não especifica	0.005s	0.001s
condição contorno Topo	Velocidade prescrita	Velocidade prescrita	Velocidade prescrita	Velocidade prescrita	Velocidade prescrita
condição contorno Fundo	Fluxo mássico	Pressão prescrita	Fluxo mássico	Pressão prescrita	Pressão prescrita

3 MODELAGEM MATEMÁTICA E MÉTODOS NUMÉRICOS.

A abordagem matemática que vai se usar neste trabalho para a simulação contracorrente foi apresentada, usada e avaliada para reatores de hidrotreamento em concorrente no artigo apresentado por Gunjal e Ranade (2007). Essa mesma abordagem foi empregada por Yuan *et al.* (2005) para simular um leito fixo em regime de operação contracorrente, neste trabalho a simulação CFD usando o modelo de Attou *et al.* (1999) represento bem os dados experimentais.

Baseando-se nesses dois artigos pode se dizer que o modelo de balanço de forças apresentado por Attou *et al.* (1999) representa a fluido dinâmica de um reator de leito fixo em regime de operação contracorrente em condições de hidrotreamento.

3.1 Modelagem Matemática

O modelo computacional para simular escoamentos bifásicos em reatores de leito fixo envolve duas partes fundamentais:

- Equações para modelar o escoamento do gás e do líquido e como é a interação gás - líquido, gás - sólido e líquido-sólido, que de acordo com a bibliografia estão baseados em um modelo multifásico euleriano-euleriano (Gunjal e Ranade (2007) e Chaudhari *et al.* 2011).
- Implementação da distribuição de porosidade no leito, o que é função da forma da partícula e as características do meio poroso. A exatidão dos resultados do modelo de fluxo depende de como a informação sobre a distribuição da porosidade é fornecida corretamente e como a interação interfase está definida. Ao fazer isso, o modelo CFD pode fornecer informações mais detalhadas, como fração do líquido e gás no leito, queda de pressão, velocidades locais do fluido e perda de carga. Essas informações podem ainda ser utilizadas para o modelo de reator para reduzir a incerteza associada à correlações empíricas que são normalmente usadas neste tipo de projeto. O fluxo é principalmente afetado pela distribuição da porosidade, que é função do diâmetro das partículas, forma das partículas (esféricas, cilíndricas, celas, etc.) e diâmetro do leito. Estas partículas

são colocadas aleatoriamente no reator, daí a informação estatística sobre a distribuição da porosidade ser essencial.

O modelo está escrito de acordo com as seguintes suposições (Sun *et al.* (2000); Yuan *et al.* (2005); Gunjal e Ranade (2007)):

- Líquido e Gás são fases contínuas. (abordagem Euleriano - Euleriano);
- escoamento em regime "Trickle bed";
- As partículas do catalisador estão completamente molhadas. (pressão capilar desprezível);
- Assumem-se fluidos incompressíveis;
- Gás esta em escoamento turbulento e Líquido em escoamento laminar;
- Não há transferência de massa entre as fases;
- Meio poroso isotrópico, propriedades não mudam com a direção do fluxo;

3.1.1 Equações que descrevem o escoamento (Sun *et al.* 2000; Yuan *et al.* 2005)

Equação de continuidade para a fase k

$$\frac{\partial(\varepsilon\gamma_k\rho_k)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon\gamma_k\rho_k\mathbf{u}_k) = 0 \quad (3.1)$$

Equação de conservação de momentum para a fase k

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varepsilon\gamma_k\rho_k\mathbf{u}_k)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon\gamma_k\rho_k\mathbf{u}_k\mathbf{u}_k) = & -\varepsilon\gamma_k\nabla P_k + \nabla(\varepsilon\gamma_k\mu_{ek}\nabla\mathbf{u}_k) + \\ & \varepsilon\gamma_k\rho_k\mathbf{g} + F_{kl}(\mathbf{u}_k - \mathbf{u}_l) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Para um escoamento bifásico líquido - gás através do meio poroso tem a seguinte restrição:

$$\gamma_k + \gamma_l = 1 \quad (3.3)$$

Para a fase gasosa.

$$\mu_{ek} = \mu_G + \mu_{GT} \quad (3.4)$$

Onde μ_{GT} é a viscosidade turbulenta, que é calculada pelo modelo de turbulência k - ε .

$$\mu_{GT} = C_{\mu} \rho_G \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (3.5)$$

Onde C_{μ} é uma constante de valor 0,09.

Os valores de k e ε são obtidos através das equações de transporte para energia cinética (equação 3.6) e taxa de dissipação turbulenta (3.7).

$$\frac{\partial(\gamma_G \rho_G k_G)}{\partial t} + \nabla(\gamma_G \rho_G U_G k_G) = \nabla \left(\gamma_G \left(\mu_G + \frac{\mu_{GT}}{\sigma_k} \right) \nabla k_G \right) + \gamma_G G_{kG} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\gamma_G \rho_G \varepsilon_G)}{\partial t} + \nabla(\gamma_G \rho_G U_G \varepsilon_G) = \nabla \left(\gamma_G \left(\mu_G + \frac{\mu_{GT}}{\sigma_{\varepsilon}} \right) \nabla \varepsilon_G \right) + \\ \gamma_G \frac{\varepsilon_G}{k_G} (C_{1\varepsilon} G_{kG} + C_{2\varepsilon} \rho_G \varepsilon_G) \end{aligned} \quad (3.7)$$

Onde $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$, σ_{ε} e σ_k são parâmetros do modelo de valor 1,44 , 1,92, 1,3 e 1 respectivamente. G_{kG} é a produção turbulenta devido à viscosidade e a forças de empuxo, a qual é expressada pela equação 3.8.

$$G_{kG} = \mu_{GT} \nabla U_G (U_G + U_G^T) \quad (3.8)$$

Na abordagem que vai ser usada neste trabalho, a região porosa é representada pela introdução de um termo fonte nas equações de conservação do momentum. O qual pode ser especificado a partir de dados experimentais, usando qualquer dos modelos matemáticos para escoamentos multifásicos através de meios porosos, modelo de Attou, Modelo Slit ou modelo da permeabilidade relativa ou calculando diretamente pela lei de Ergun (Ergun 1953), sabendo que esta última não está corrigida para escoamentos multifásicos através dos leitos fixos. Baseando-se na informação revisada e continuando o trabalho do Ranade *et al* (2007), que simulou um reator de hidrotreatamento para o processamento do Diesel, neste trabalho vai se usar o modelo interfacial desenvolvido por Attou *et al.* (1999).

Essencialmente, é um conceito que deriva da clássica lei de Darcy. Uma equação macroscópica baseada em quantidades médias para a modelagem da queda de pressão

através de um meio poroso para uma velocidade superficial conhecida para um escoamento monofásico. Se um líquido de viscosidade μ esta passando por um meio poroso de permeabilidade absoluta k em um campo de gravitação homogêneo com uma taxa de fluxo V , então o gradiente de pressão ∇p no meio é dada pela equação de Darcy.

$$V = -\frac{k}{\mu}(\nabla p - \rho g) \quad (3.9)$$

Onde g denota a aceleração devida á força gravitacional e ρ é a densidade desse fluido monofásico.

Quando o objetivo é estudar um escoamento bifásico através de um leito, torna-se essencial modificar a equação de Darcy porque quando dois fluidos estão simultaneamente presentes no meio poroso, a capacidade de um fluido de escoar será influenciada pela configuração microscópica do outro fluido. Em geral, a expressão para força de arrasto para escoamento monofásico é modificada para acomodar a presença de uma segunda fase. Attou *et al.* (1999) modificaram a equação de Ergun da queda de pressão monofásica para calcular a queda de pressão bifásica. O modelo de termos de acoplamento interfacial apresentado por Attou *et al.* (1999) foi desenvolvido para o regime onde o líquido escoar na forma de filme ao redor do catalisador, regime "trickle bed". Sabendo que o termo fonte para a equação de momentum pode ser expresso por

$$F_{kl}(U_k - U_l) \quad (3.10)$$

Onde $(U_k - U_l)$ é a velocidade relativa entra as fases k e l

Assumindo que o leito está completamente úmido, os termos de troca interfacial foram modelados em termos das velocidades intersticiais, assim como descrito por Gunjal e Ranade (2007):

Gás – Líquido

$$F_{GL} = \varepsilon_G \left(\frac{E_1 \mu_G (1-\varepsilon_G)^2}{\varepsilon_G^2 d_p^2} \left[\frac{\varepsilon_S}{(1-\varepsilon_G)} \right]^{0.667} + \frac{E_2 \rho_G (U_G - U_L) (1-\varepsilon_G)}{\varepsilon_G d_p} \left[\frac{\varepsilon_S}{(1-\varepsilon_G)} \right]^{0.333} \right) \quad (3.11)$$

Gás-Sólido.

$$F_{GS} = \varepsilon_G \left(\frac{E_1 \mu_G (1-\varepsilon_G)^2}{\varepsilon_G^2 d_p^2} \left[\frac{\varepsilon_S}{(1-\varepsilon_G)} \right]^{0.667} + \frac{E_2 \rho_G U_G (1-\varepsilon_G)}{\varepsilon_G d_p} \left[\frac{\varepsilon_S}{(1-\varepsilon_G)} \right]^{0.333} \right) \quad (3.12)$$

Líquido- Sólido.

$$F_{LS} = \varepsilon_L \left(\frac{E_1 \mu_L \varepsilon_S^2}{\varepsilon_L^2 d_p^2} + \frac{E_2 \rho_L U_L \varepsilon_S}{\varepsilon_L d_p} \right) \quad (3.13)$$

Esse modelo tem sido usado com bons resultados nos trabalhos dos autores: (Yuan *et al.* 2005; Gunjal e Ranade 2007; Bazmi *et al.* 2011).

3.1.2 Distribuição de porosidade no leito

As seguintes informações são essenciais para a definição e implementação de distribuição da porosidade no modelo CFD:

- a) Porosidade média do leito.
- b) Variação radial da porosidade.
- c) Variação axial da porosidade ao redor da média.

A porosidade media do leito é geralmente medida experimentalmente e estas técnicas de medição estão bem padronizadas. Enquanto que para a distribuição da porosidade radial existe uma série de estudos experimentais para determinar a distribuição da porosidade radial utilizando formas de partículas diversas, como esferas, cilindros, etc. (Theuerkauf *et al.* (2006); C.G 2008; Gary (2010)). Os dados experimentais geralmente concluem que a variação radial da porosidade ao longo do radio é oscilatória, amortecida e mais significativa na região próxima à parede da coluna aonde o valor é de 1.

De acordo com Gary (2010), existem diferentes modelos empíricos para representar a variação radial da porosidade e podem ser classificados a depender da forma da função for exponencial, cosseno ou Bessel. Além dos modelos puramente empíricos, mais rigorosas abordagens analíticas têm sido empregadas para caracterizar a variação radial da porosidade baseados em uma abordagem estabelecida em princípios geométricos estruturantes fundamentais, no entanto, estes modelos não têm sido amplamente utilizados na engenharia e na modelagem fluidodinâmica devido à sua complexidade.

De acordo com Sun *et al.* (2000), os primeiros em propor uma função exponencial foram Vortmeyer e Schuster (1983) e depois desenvolvida em trabalhos posteriores até chegar à uma expressão para a porosidade

$$\varepsilon(r) = 1 - (1 - \varepsilon_b) \left\{ 1 - \exp \left(-2 \left(\frac{R-r}{d_p} \right)^2 \right) \right\} \quad (3.14)$$

Onde

d_p é o diâmetro da partícula.

R radio total do leito.

ε_b é a porosidade media do leito.

Em trabalhos posteriores destaca-se o trabalho desenvolvido por Gary (1991), ele usou informação experimental para desenvolver uma correlação da variação da porosidade mais detalhada, com o raio como uma função do diâmetro da partícula e o diâmetro do leito, mostra-se:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) J_0 \left(a \left(\frac{r}{D} \right) \exp(-br) \right) \quad (3.15)$$

Onde.

$$a = 8,243 - \frac{12,98}{\left(\frac{D}{d_p} - 3,156 \right)} \quad \text{para } 2,61 \leq \frac{D}{d_p} \leq 13$$

$$a = 7,383 - \frac{2,932}{\left(\frac{D}{d_p} - 9,864 \right)} \quad \text{para } 13 \leq \frac{D}{d_p}$$

$$b = 0,304 - \frac{0,724}{\frac{D}{d_p}}$$

Este última equação da porosidade foi usada por (Gunjal e Ranade 2007) para obter um modelo CFD para reatores em regime concorrente para hidrocessamento de destilados médios em escala laboratório e industrial. Os modelos CFD foram inicialmente avaliados, comparando as previsões do modelo com os dados experimentais publicados. Os modelos foram então utilizados para compreender a

influência da distribuição da porosidade, características de partículas e escala do reator sobre o desempenho geral.

Klerk (2003) fez um resumo dos modelos nos quais a função cosseno é usada para modelar a oscilação na porosidade. No seu trabalho sugere-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}\varepsilon(r) &= 2.12z^2 - 2.53z + 1, \quad z \leq 0.637 \\ \varepsilon(r) &= \varepsilon_b + 0.29 \exp(-0.6z) \cdot [\cos(2.3\pi(z - 0.16))] \\ &+ 0.15 \exp(-0.9z), \quad z > 0.637\end{aligned}\tag{3.16}$$

Essa distribuição por sua simplicidade e boa correlação foi empregada neste trabalho para representar a distribuição da porosidade no leito do reator de hidrotratamento.

Gary 2010 apresentou expressões analíticas para a variação da porosidade local e uma expressão semi-analítica para a distribuição da porosidade radial baseando-se em uma abordagem estabelecida em princípios geométricos estruturantes fundamentais. As expressões analíticas têm sido desenvolvidas para leitos fixos de esferas idênticas em recipientes cilíndricos com $2,0 \geq D / d_p$. A seguinte expressão foi achada por Muller.

$$\varepsilon(r') = 1 - S_e(r')\tag{3.17}$$

onde, $S_e(r') = \pi[R_{se}^2 - \alpha(r_e - r_{se})^2]$

$$R_{se} = R_s^* - \frac{ar^2}{r'^2 + 2}, \quad \text{onde } a = 0.045 - 0.55e^{-D/d_p},$$

$$r_e = \frac{(r_{se} + r_r)^2 - R_s^{*2}}{4r_{se}},$$

$$r_{se} = [r_r + R_s^*],$$

$$r_r = br'^2 + r' + R_s^*, \quad b = 0,037 - 2,0e^{-D/d_p},$$

$$\alpha = \frac{1}{cr'^{1,4} + 1}, \quad c = 1,83 - \frac{19,2}{\frac{D}{d_p}} + \frac{40,5 \ln\left(\frac{D}{d_p}\right)}{\left(\frac{D}{d_p}\right)^2},$$

$$R_s^* = \frac{1}{2}, d^* = 1,0, 0 \leq r' \leq \frac{R_c}{d}, R_c = \frac{D}{2}, D/d_p \geq 2,0.$$

A variação radial da porosidade é difícil de medir e alguns estudos têm utilizado a abordagem de simulação computacional usando a metodologia de elementos discretos, mostrando a capacidade desta tecnologia para encontrar este tipo de correlações podendo-se prever a variação radial da porosidade com uma boa exatidão. Destaca-se o trabalho apresentado por (Theuerkauf *et al.* (2006)). A distribuição radial de porosidade e porosidade total em leitos fixos de partículas esféricas foram calculados utilizando o método dos elementos discretos e comparados com resultados experimentais e correlações derivadas experimentalmente.

3.2 Métodos numéricos e condições de contorno

As equações de transporte apresentadas para a modelagem do escoamento bifásico através do meio poroso são equações diferenciais que para mostrar algum resultado devem de ser resolvidas. A resolução do sistema de equações diferenciais é normalmente complexa, o que faz necessário o uso de um método numérico para aproximar a solução. De acordo com Maliska (2004) a tarefa de um método numérico é resolver um sistema de equações diferenciais, substituindo as derivadas existentes por expressões algébricas que envolvem a função incógnita. Os métodos numéricos mais usados para resolver este tipo de equações diferenciais são o método de diferenças finitas, elementos finitos e volumes finitos, para o desenvolvimento deste projeto vai se usar o método dos volumes finitos.

O método dos volumes finitos é muito usado na técnica CFD para resolver as equações diferenciais que descrevem a fluidodinâmica de um processo estudado. O método consiste em definir e dividir em volumes de controle (discretização) o domínio aonde as equações diferenciais vão ser integradas. Nesta integração, a forma conservativa de cada equação é usada para que seja possível transformar as integrais em volume dos divergentes dos fluxos advectivos e difusivos em integrais em área dos fluxos normais à superfície dos volumes de controle, através da aplicação do teorema da divergência.

Todas as simulações CFD compreendem três etapas fundamentais: pré-processamento, Solução e pós-processamento (análise e apresentação dos resultados).

Cada um desses passos é muito importante para obter uma simulação que represente o processo, geometria, suposições, simplificações, modelos físicos e capacidade computacional disponível, todos eles vão influenciar na qualidade e velocidade da resposta que vai ser obtida. A Figura 3.1 esquematiza os passos de uma simulação CFD.

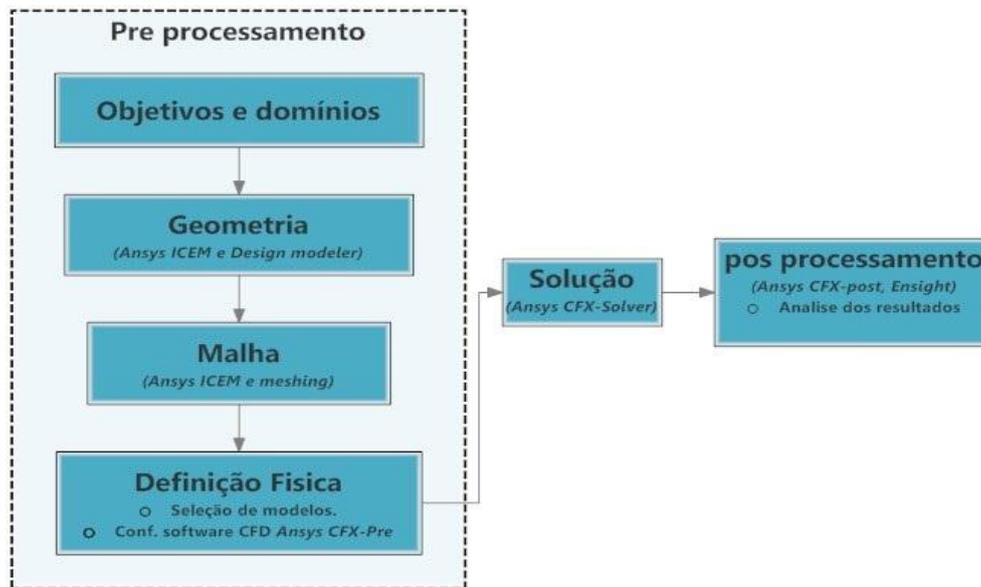


Figura 3.1 - Metodologia CFD (Gunjal e Ranade (2007), Ansys CFX Manual)

A primeira etapa do processo de simulação é a geração de geometrias usando ferramentas CAD, neste trabalho se empregou *Ansys Design Modeler e Ansys ICEM*. Inicialmente, deve-se desenhar a geometria de interesse identificando todas as superfícies e regiões que serão as entradas, saídas, paredes e domínios estejam definidos para que possam ser identificados nos passos posteriores de geração de malha e setup no solver. Nesta etapa consideram-se simplificações para eliminar detalhes desnecessários ou que simplesmente por limitações de informações não estão disponíveis, sem alterar os resultados desejados. Muitas vezes é preciso estender a geometria real nas regiões onde serão aplicadas condições de contorno de entrada ou saída, por exemplo, condição de velocidade constante ou de pressão média.

Aqui se pode determinar simetrias geométricas as quais vão diminuir o tempo computacional empregado para obter uma resposta.

Depois de elaborada a geometria, pode-se gerar a malha que vai discretizar o domínio. Este processo é responsável por traduzir a informação geométrica em um domínio discretizado, onde as equações diferenciais que modelam a física do processo

vão ser resolvidas aplicando o método dos volumes finitos. Seja qual for a malha empregada para a simulação ela não deve influenciar a resposta final, o seja, nossa simulação deve ter independência de malha. Neste trabalho considera-se um domínio tridimensional em forma de cilindro com diâmetro e comprimento de acordo com as especificações da região de reação do reator de hidrotreatamento, como é mostrado na Figura 3.2.

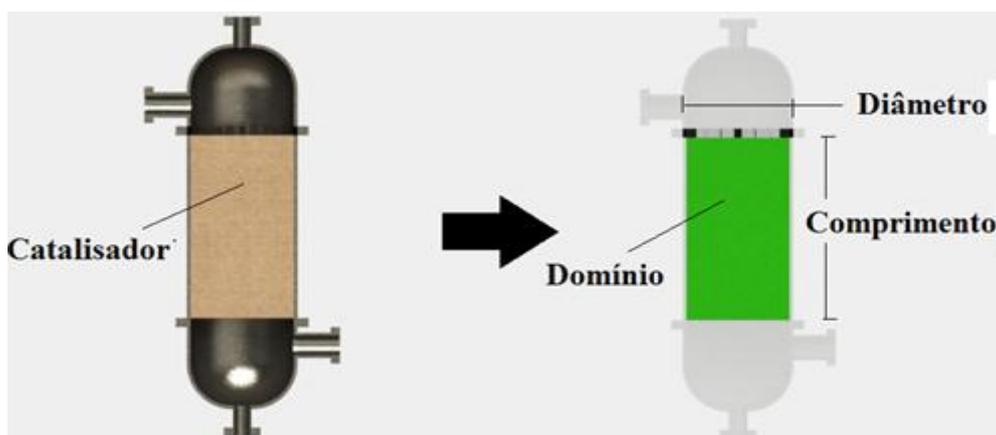


Figura 3.2 - Geometria do reator e domínio utilizado para as simulações.

As condições de contorno usadas neste trabalho dependem do regime de operação e da informação disponível sobre fluxos de entrada e pressão de operação. Para o gás e o líquido escoando concorrente, usa-se condição de contorno de fluxo mássico na parte superior do leito fixo uma vez que os dois fluidos entram junto com fluxo mássico constante (Região “*Entrada*” da Figura 3.3 concorrente). No fundo do reator emprega-se condição de contorno de pressão prescrita (Região “*Saída*” da Figura 3.3 concorrente) como no trabalho de Gunjal et al. (2005). No caso contracorrente, as condições de contorno foram determinadas de acordo com o artigo apresentado por Sun et al. (2000), na parte superior da coluna de leito fixo, usam-se condições de entrada de fluxo mássico para o líquido (Região “*Entrada líquido*” da Figura 3.3 contracorrente) e saída de fluxo mássico para o gás que sobe e sai no topo do reator (Região “*Saída de gás*” da Figura 3.3 contracorrente). No fundo do reator contracorrente aplica-se condição de contorno de pressão prescrita, o que permite ao modelo calcular as velocidades nessa região a partir do perfil desenvolvido em todo o reator, isto se chama de condição de contorno “*Neumann*”. Para ambos os regimes, usa-se condição de não escorregamento nas paredes do leito. A Tabela 3.1 sumariza as condições de contorno empregadas nas simulações dos reatores contracorrente e concorrente.

A condição de contorno de entrada fluxo mássico é especificada em direção normal e uniforme sobre toda a região de fronteira. O simulador transforma essa informação de fluxo de massa em uma condição velocidade dividindo pela densidade e integrando na área do contorno, assim:

$$U = \frac{\dot{m}}{\rho \int_S dA} \quad 3.18$$

Para a condição de saída com fluxo mássico prescrito, primeiro o solver faz uma estimativa do fluxo mássico total no contorno, baseado na iteração anterior ou nas condições iniciais se for a primeira iteração. Um fator é calculado no final de cada iteração que relaciona o fluxo mássico especificado e calculado a partir da solução do sistema, assim:

$$X = \frac{\dot{m}_{esp}}{\dot{m}_i^{est}} \quad (3.19)$$

Eventualmente, durante as iterações, X pode ser maior o menor que 1. Este fator é multiplicado por fluxo mássico estimado para passar à próxima iteração e assim resolver mais uma vez o sistema de equações.

$$\dot{m}_i^{est} \times X = \dot{m}_{(i+1)} \quad (3.20)$$

Desta forma, o perfil de velocidade é um resultado implícito da solução e, ao mesmo tempo, dá exatamente o fluxo mássico especificado pelo usuário.

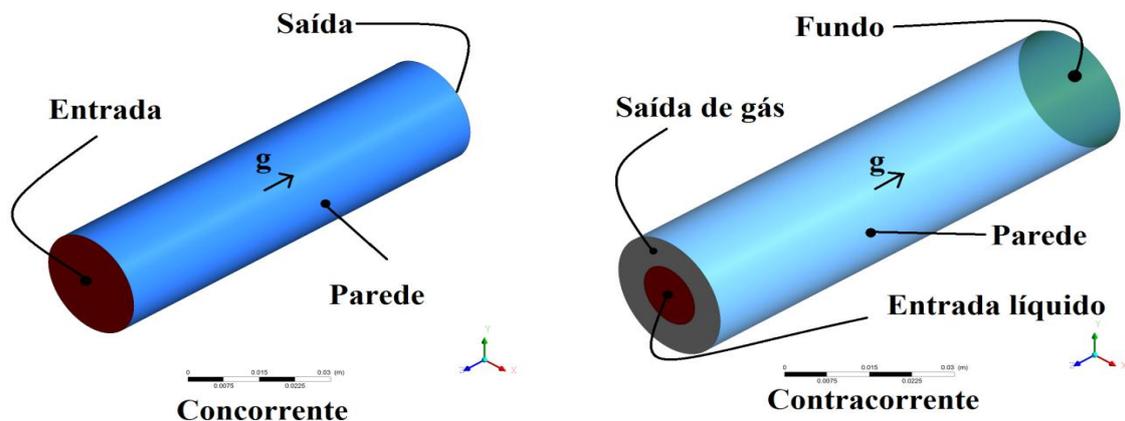


Figura 3.3 - Regiões do domínio e direção do vetor gravidade para regime concorrente e contracorrente.

Tabela 3.1 - Condições de contorno.

	<i>Região</i>	<i>Condição de contorno</i>	<i>Condição de CFX</i>
Concorrente	Entrada	Fluxo mássico	“Inlet-Mass flow”
	Saída	Pressão prescrita	“Outlet-static pressure”
	Parede	Velocidade 0[m/s]	“No-slip wall”
Contracorrente	Saída de gás	Fluxo mássico	“Outlet-Mass flow”
	Entrada líquido	Fluxo mássico	“Inlet-Mass flow”
	Parede	Velocidade 0[m/s]	“No-slip wall”
	Fundo	Pressão prescrita	“Entrainment-Static Pressure”

O próximo passo é a configuração da física no software. Nesta etapa o objetivo é programar o modelo matemático apresentado no capítulo 3. Para isso é necessário escolher e, em alguns, casos programar os modelos necessários no programa de simulação CFD. Além disso, definir condições de contorno e de operação de acordo com o sistema simulado. Devido à ferramenta de simulação empregar métodos numéricos para resolver as equações diferenciais, existem parâmetros de simulação próprios da programação do solver que precisam ser escolhidos e definidos de forma correta para obter uma rápida resposta com boa convergência, os quais são: passo do tempo (se for uma simulação transiente), método de interpolação e condições iniciais (Tabela 3.2). As equações que modelam a fluido dinâmica do processo foram implementadas no software comercial Ansys-CFX 13, usando as opções “loss model”

para as equações 3.12 e 3.13, “mixture model - drag force” para a equação 3.11 e “porosity” para programar a distribuição de porosidade de Klerk (2003) (equação 3.16). A Tabela 3.2 mostra os parâmetros numéricos usados para as simulações, os quais foram escolhidos de acordo com a Tabela 2.3 e o manual ANSYS-CFX Pre.

Tabela 3.2 - Parâmetros numéricos.

<i>Método numérico</i>	
Abordagem multifásica	Euleriano-Euleriano
Modelo interfacial	Attou (1999)
Modelo turbulência	k-ε gás-laminar líquido
Solver	CFX 13
Acoplamento P-V	Acoplado
Interpolação	Upwind
Critério de convergência	1e-4
Passo de tempo	0.001s

Quando todo está definido no programa, entra-se na etapa de solução do sistema, onde o solver utilizado faz as operações pré-configuradas na etapa de pré-processamento. Neste tipo de simulação, os cálculos são feitos de forma iterativa para cada passo de tempo até atingir o estado estacionário. Durante o processo de cálculo, o programa permite acompanhar a solução monitorando variáveis importantes como queda de pressão e volume de líquido dentro do domínio, uma vez que estas variáveis atingem um valor constante, pode-se dizer que a simulação chegou ao estado estacionário. As simulações são realizadas num CPU com 12 processadores Intel Xeon de 2.4GHz e 12GB de memória RAM.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte apresenta-se o estudo fluidodinâmico computacional empregando o modelo apresentado na seção 3 e resolvido com os parâmetros numéricos apresentados na mesma seção desta dissertação. Esta parte do trabalho foi dividida em quatro simulações:

- Simulação de escoamento concorrente nitrogênio - água através de um leito fixo de “trilobes” em condições ambientais (25 °C e 1 Atm). Esta simulação foi desenvolvida para comparar os resultados de queda de pressão e “*hold-up*” utilizando a distribuição de porosidade de Klerk (2003) contra os resultados reportados por Bazmi *et al.* (2011) para o mesmo escoamento e modelo interfacial.
- Simulação de escoamento bifásico concorrente óleo diesel – hidrogênio em condições de 7 MPa de pressão e 380°C de temperatura, através de um leito fixo de “trilobes”. Nesta parte do trabalho pretendeu-se fazer um estudo fluidodinâmico do reator de hidrotratamento concorrente usando óleo diesel e hidrogênio. No estudo foram configuradas condições de operação de pressão e temperatura usadas pela indústria do refino brasileira (7 MPa e 380°C). Os dados são comparados com os resultados reportados por Gunjal e Ranade (2007).
- Simulação de um escoamento contracorrente em óleo diesel – hidrogênio em condições de 7 MPa de pressão e 380°C de temperatura, através de um leito fixo de “trilobes”. Demonstrou-se a capacidade do modelo de rodar em regime contracorrente em condições de hidrotratamento.
- Simulação de escoamento bifásico concorrente e contracorrente óleo diesel-hidrogênio em condições de 7 MPa de pressão e 380°C de temperatura com distribuidor no topo de catalisador. Pretendeu-se mostrar que a metodologia proposta tem a capacidade de simular uma geometria um pouco mais complexa e que permite desenvolver um estudo fluidodinâmico para tirar conclusões de como os fluidos se comportam no interior de um reator de hidrotratamento em regime de operação contracorrente e concorrente.

4.1 Simulação nitrogênio-agua concorrente

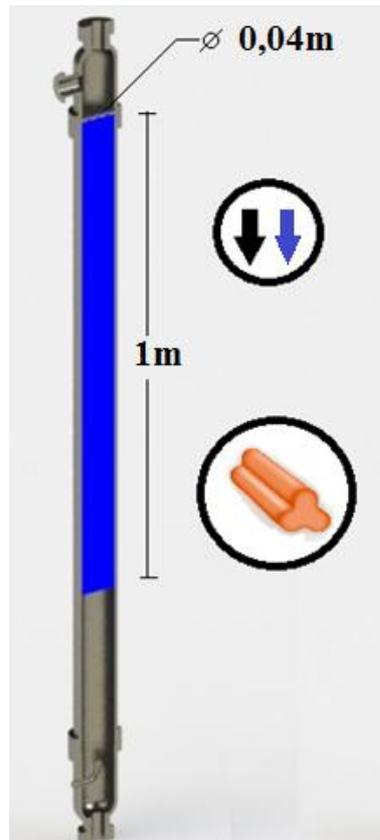


Figura 4.1 Geometria simulação nitrogênio-agua

Neste caso, foi feita a simulação de um escoamento concorrente com nitrogênio como fase gasosa e água como fase líquida através de um leito poroso com uma forma de partícula “trilobe” normalmente empregado nos catalisadores de hidrotratamento. As especificações geométricas e condições de operação são as mesmas apresentadas por Bazmi *et al.* (2011), Tabela 4.1.

Tabela 4.1- Características geométricas e condições de operação para o caso nitrogênio-agua.

	<i>caso 1</i>	<i>caso2</i>	<i>caso3</i>
Pressão [atm]	1	1	1
Temperatura [°C]	25	25	25
Diâmetro do leito [m]	0,14	0,14	0,14
Comprimento do leito [m]	1	1	1
Velocidade superficial do líquido [m/s]	0,0032	0,0032	0,0032
Velocidade superficial do gás [m/s]	0,020	0,030	0,040
Porosidade media	0,35	0,35	0,35
Forma da partícula do leito	trilobe	trilobe	trilobe
Diâmetro da partícula [m]	0,001	0,001	0,001
Comprimento da partícula	0,004	0,004	0,004
Constante ergun E1	263	263	263
Constante ergun E2	4,9	4,9	4,9
Distribuição de porosidade	Klerk (2003)	Klerk (2003)	Klerk (2003)

Para esta geometria se gerou uma malha hexaédrica e uma malha tetraédrica, com o objetivo de comparar o desempenho dos dois tipos de malha. De acordo com Sun *et al.* (2000), as variações mais significativas no perfil de fluxo acontecem no topo e

paredes do leito fixo. Nessas regiões, os volumes de controle devem de ser o suficientemente finos para dar uma previsão mais precisa. A fim de obter uma boa convergência e precisão, Sun *et al.* (2000) recomenda usar a progressão geométrica na direção radial com um tamanho de célula na parede de $1/8$ do diâmetro da partícula do leito e na direção axial uma progressão geométrica simétrica com tamanho de célula no topo de $1/2$ do diâmetro da partícula do leito. Para a malha hexaédrica (mostrada na Figura 4.3) foi usada a técnica O-GRID e para a malha tetraédrica (mostrada Figura 4.2) foram usados prismas na parede e no topo. Obtiveram-se uma malha tetraédrica de 200000 volumes de controle e uma malha hexaédrica de 170000 volumes de controle.

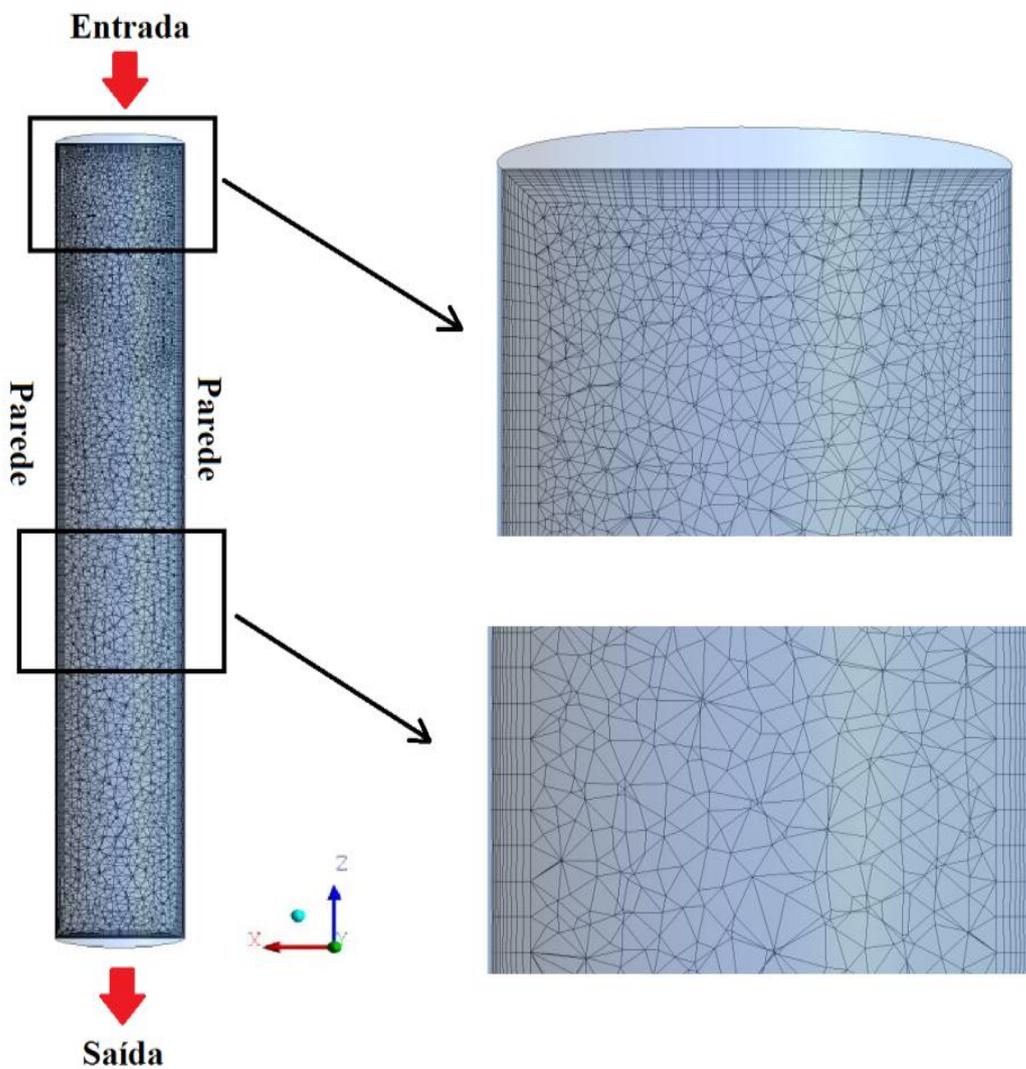


Figura 4.2 - Malha tetraédrica para o caso nitrogênio-agua concorrente.

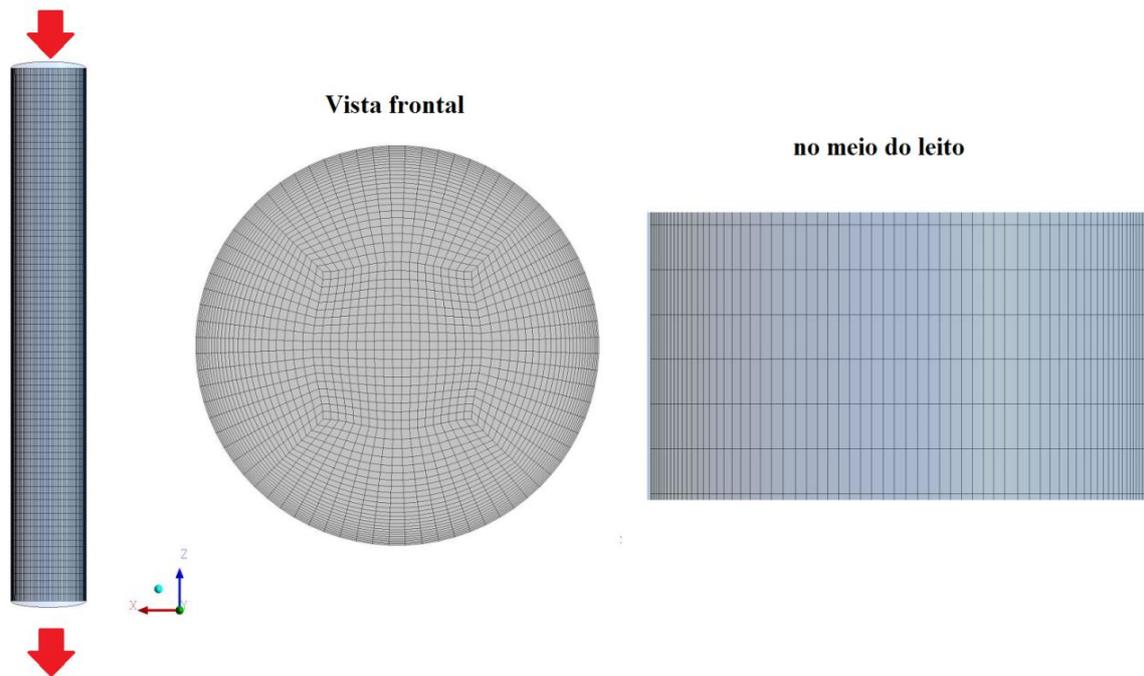


Figura 4.3 - Malha hexaédrica para o caso nitrogênio-agua concorrente

As propriedades dos fluidos empregados nesta simulação são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Propriedades dos fluidos para o caso nitrogênio-agua concorrente (Sun *et al.* 2000)

<i>Propriedades dos fluidos</i>		
Densidade do líquido	997	kg/m ³
Peso molecular do líquido	18,02	kg/kmol
Viscosidade dinâmica do líquido	8,90E-04	kg/m s
Peso molecular do gás	28,01	kg/kmol
Densidade do gás	1,25	kg/m ³
Viscosidade dinâmica do gás	1,77E-05	kg/m s

A Figura 4.4 mostra os resultados obtidos de queda de pressão e *hold-up* do líquido para a malha hexaédrica e a malha tetraédrica. Os valores para as duas variáveis estudadas não tiveram uma variação relativa maior que 1,5% como se mostra na Figura 4.4. O que demonstra que ao usar uma malha hexaédrica ou malha tetraédrica espera-se somente um erro relativo menor que 1,5% por conta do tipo de malha.

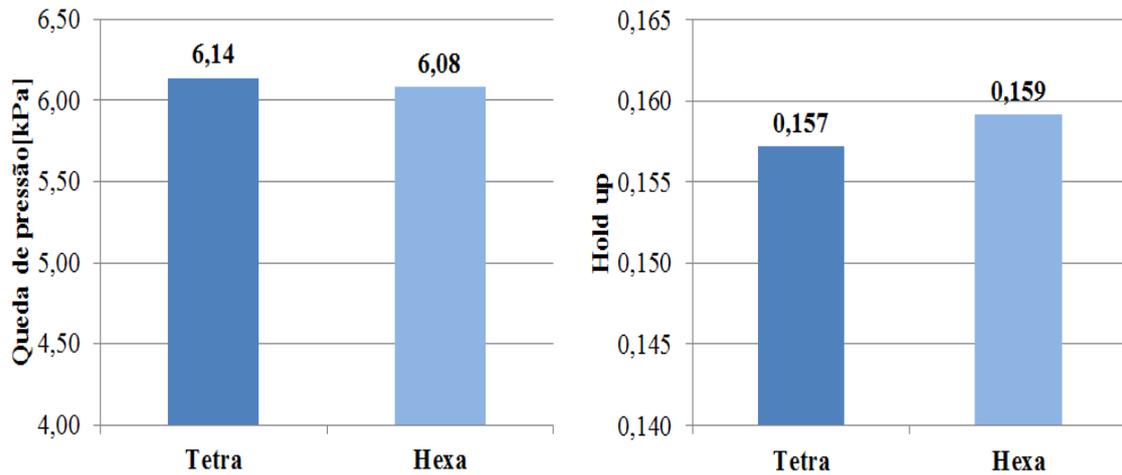


Figura 4.4. Queda de pressão e *hold-up* do líquido para malha hexaédrica e tetraédrica para velocidade superficial do líquido 0,0032 m/s e velocidade superficial do gás 0,04 m/s.

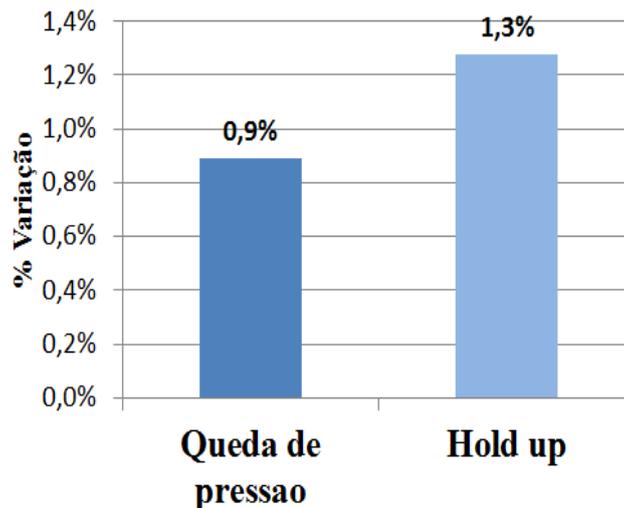


Figura 4.5 - Variação entre malha hexaédrica e tetraédrica para a queda de pressão e o *hold-up* do líquido.

A Figura 4.6 mostra uma comparação entre os resultados da queda de pressão obtidos pela simulação e os dados experimentais reportados por Bazmi *et al.* (2011). Na figura pode-se perceber que a simulação calculou quedas de pressão da ordem de magnitude com os dados experimentais, porem se determinou que erro absoluto de 20% para a queda de pressão.

A Figura 4.7 compara os resultados obtidos pela simulação contra os dados experimentais apresentados por Bazmi *et al.* (2011) para *hold-up* do líquido. O maior erro absoluto foi de 17% para os resultados.

Para o desenvolvimento dessa primeira simulação se empregou as mesmas propriedades dos fluidos, geometria, abordagem matemático e condições do escoamento, o que sugere que a diferença nos cálculos de *hold-up* e queda de pressão são atribuídos à distribuição de porosidade de Klerk (2003). Na publicação de Bazmi *et al* (2011) eles desenvolveram uma distribuição própria para o catalizador com forma de partícula “trilobe”. De acordo com os autores, essas simulações CFD e os dados experimentais foram correlacionados praticamente sem erro.

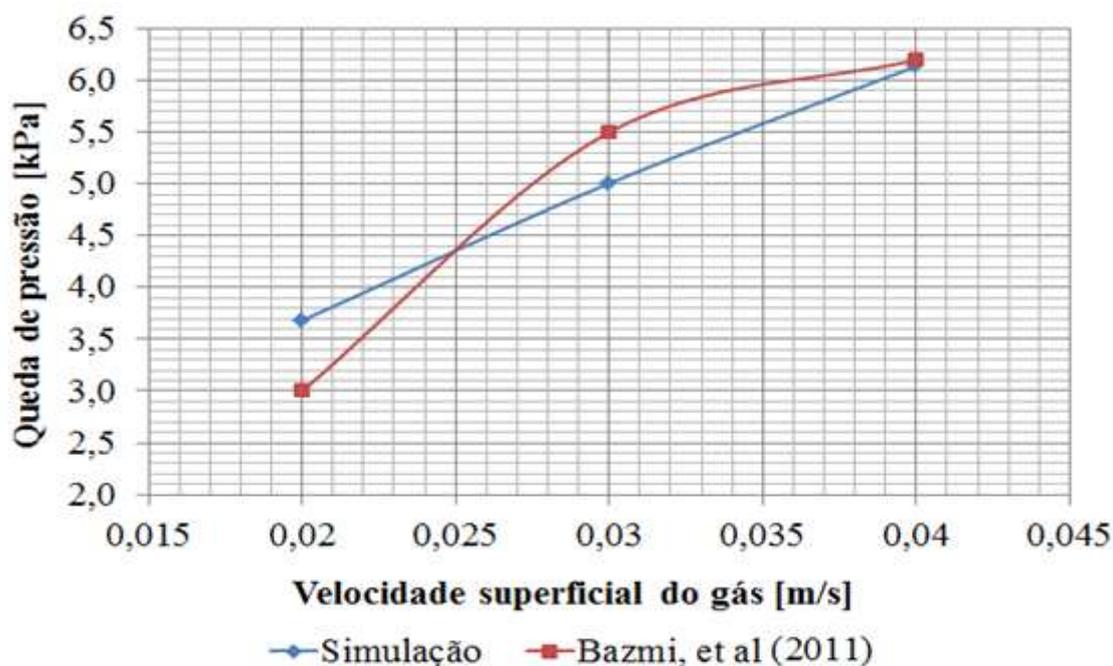


Figura 4.6 - Queda de pressão experimental reportada por Bazmi (2011) e queda de pressão predita por a simulação CFD. (Velocidade superficial do líquido 0,0032 [m/s])

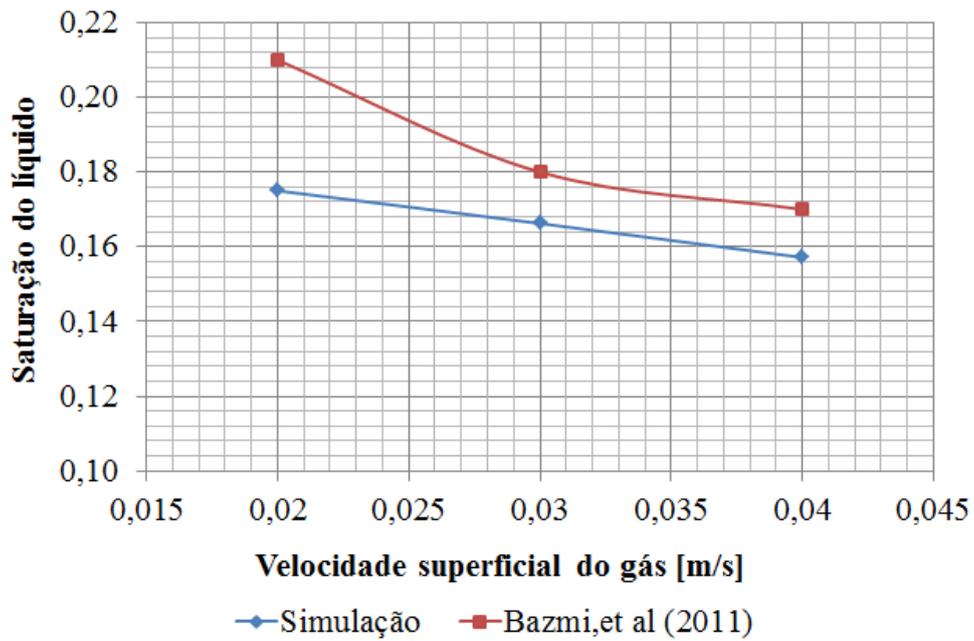


Figura 4.7 - Saturação do líquido experimental reportada por Bazmi (2011) e saturação do líquido predita por a simulação CFD. (Velocidade superficial do líquido 0,0032 [m/s])

4.2 Simulação HDT concorrente

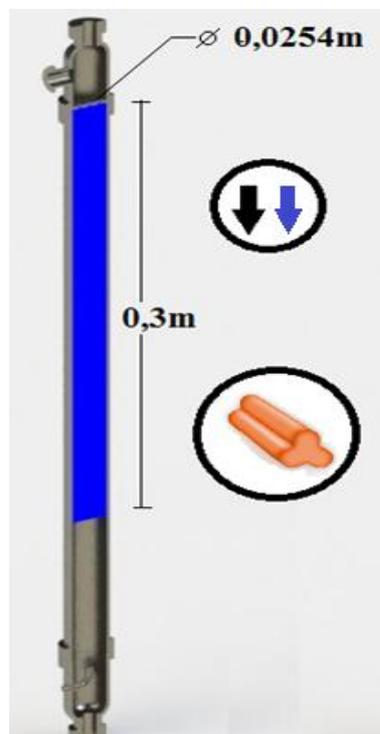


Figura 4.8 Geometria simulação HDT concorrente

Neste caso foi feita a simulação de um escoamento concorrente com hidrogênio como fase gasosa e óleo diesel como fase líquida através de um leito poroso com uma forma de partícula “trilobe” normalmente empregado nos catalisadores de hidrotratamento. As especificações geométricas e condições de operação são as mesmas apresentadas por Mederos e Ancheyta (2007), A Tabela 4.3 mostra as condições operacionais e os parâmetros geométricos empregados na simulação do escoamento hidrogênio e diesel concorrente através de um leito de “trilobes”.

Tabela 4.3 - Características geométricas e condições de operação para o caso óleo diesel-hidrogênio concorrente

	<i>Caso 1</i>	<i>Caso2</i>	<i>Caso3</i>	<i>Petrobras</i>
Pressão [MPa]	7	7	7	7
Temperatura [°C]	380	380	380	380
Diâmetro do leito [m]	0,0254	0,0254	0,0254	0,0254
Comprimento do leito [m]	0,3	0,3	0,3	0,3
Relação Gás/Líquido [m ³ gas/m ³ Líq]	70	200	400	600
LHSV [h-1]	8	8	8	8
Porosidade	0,5	0,5	0,5	0,65
Forma da partícula do leito	Trilobe	Trilobe	Trilobe	Trilobe
Diâmetro da partícula [m]	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014

Comprimento da partícula [m]	0,004	0,004	0,004	0,004
Constante de Ergun E1	263	263	263	263
Constante de Ergun E2	4,9	4,9	4,9	4,9
Distribuição de porosidade	Klerk (2002)	Klerk	klerk	Klerk

As propriedades dos fluidos empregados nesta simulação são apresentadas na Tabela 4.4. É importante mencionar que a densidade e viscosidade a condições de 7 MPa e 380⁰C usando o software comercial ASPEN plus, dado que, esta simulação foi feita com a suposição de gás incompressível.

Tabela 4.4 - Propriedades dos fluidos para o caso óleo diesel - hidrogênio concorrente.

<i>Propriedades dos fluidos</i>		
Gravidade API óleo diesel	26,6	°API
Densidade do diesel	891,2	kg/m ³
Viscosidade dinâmica do diesel	0,00638	kg/m s
Densidade do hidrogênio STP	0,09	kg/m ³
Densidade do hidrogênio a 7 MPa e 380 ⁰ C	2,6	kg/m ³
Viscosidade dinâmica do gás condições	6e -6	Centipoise

Para esta geometria se gerou uma malha hexaédrica. A fim de obter uma boa convergência e precisão, Sun *et al.* (2000) recomenda usar a progressão geométrica na

direção radial com um tamanho de célula na parede de 1/8 do diâmetro da partícula do leito e na direção axial uma progressão geométrica simétrica com tamanho de célula no topo de 1/2 do diâmetro da partícula do leito. Para o desenvolvimento desta malha hexaédrica foi feito um teste de malha para determinar a quantidade de elementos necessários na direção axial para assegurar que os resultados sejam independentes do tamanho da malha. Foram testados quatro tamanhos de malha diferentes, os quais foram 100000, 200000, 360000 e 600000 elementos para simular o caso 1 da Tabela 4.3. A Figura 4.12 mostra a porcentagem de variação para a queda de pressão e *hold-up* do líquido. Nenhuma das comparações apresentou porcentagem de variação maior que 3%. Para as simulações utilizou-se a malha de 200000 volumes de controle, o que está de acordo com a malha empregada por Bazmi *et al.* (2011).

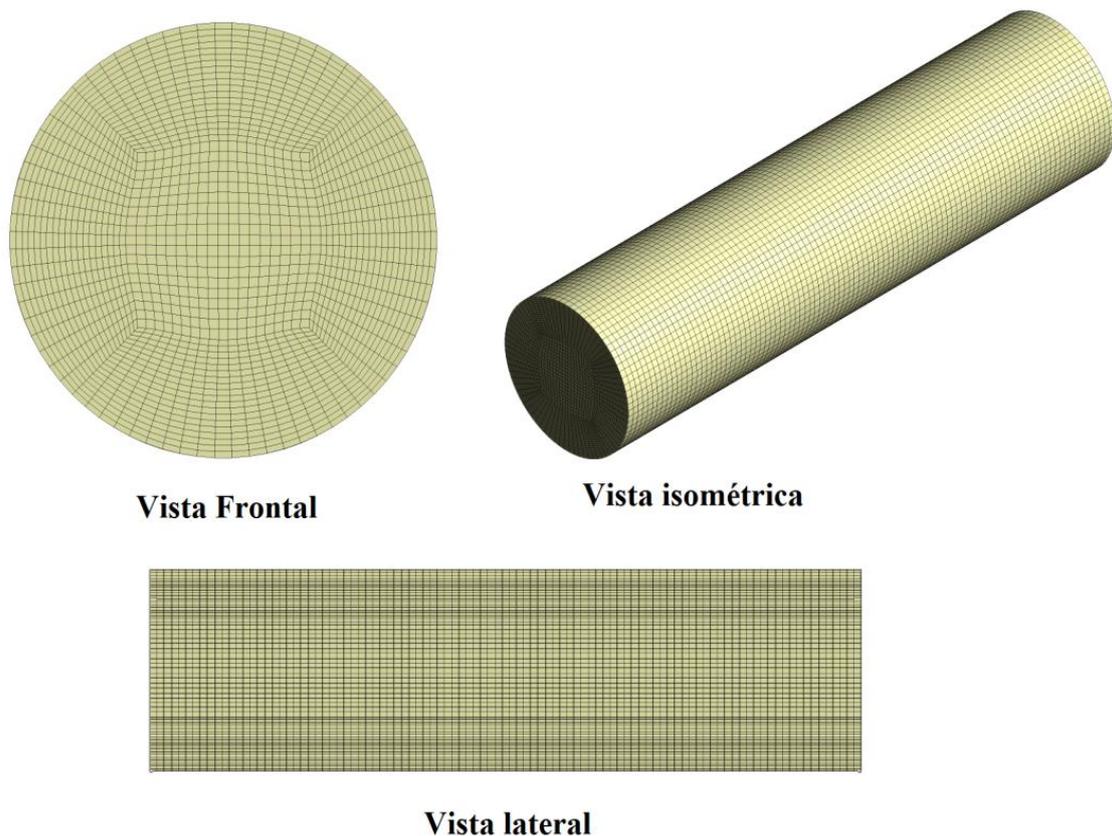


Figura 4.9 - Malha hexaédrica utilizada na simulação do reator concorrente.

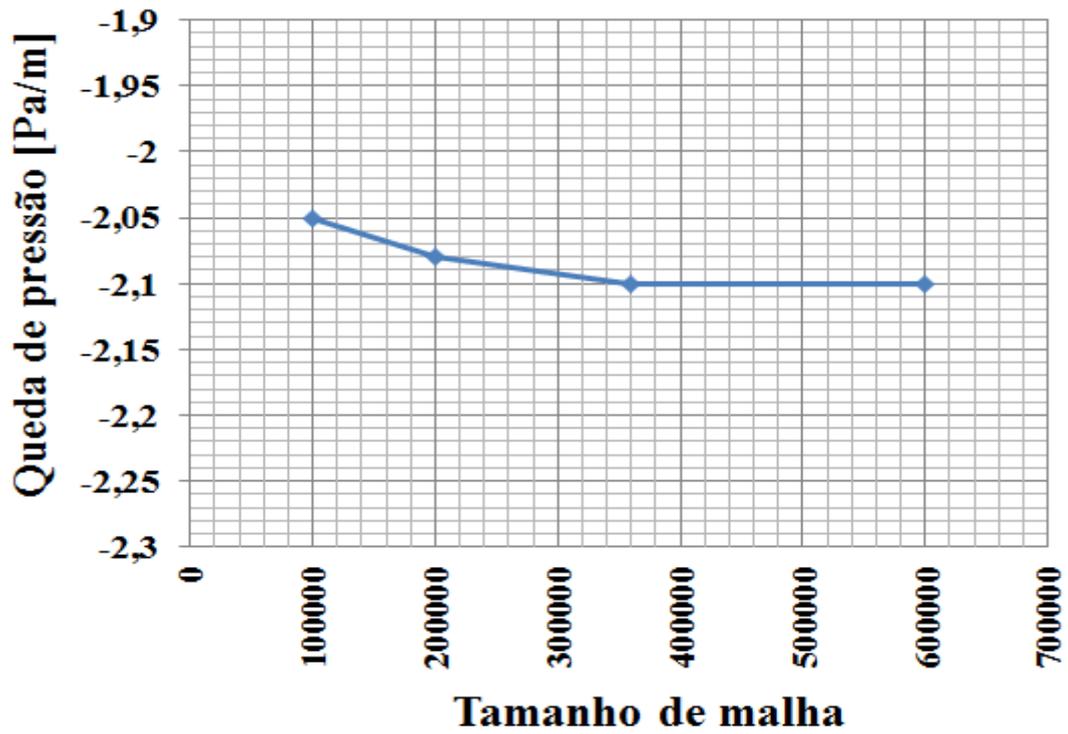


Figura 4.10 - Queda de pressão para diferentes tamanhos de malha condições caso 1.

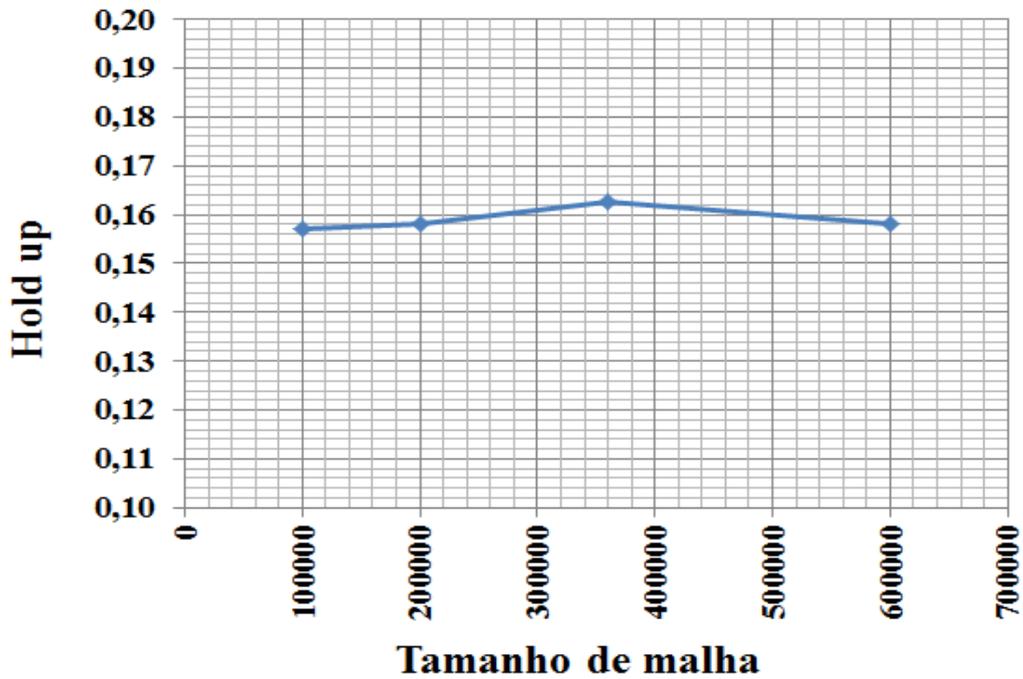


Figura 4.11 – *Hold-up* do líquido para diferentes tamanhos de malha condições caso 1.

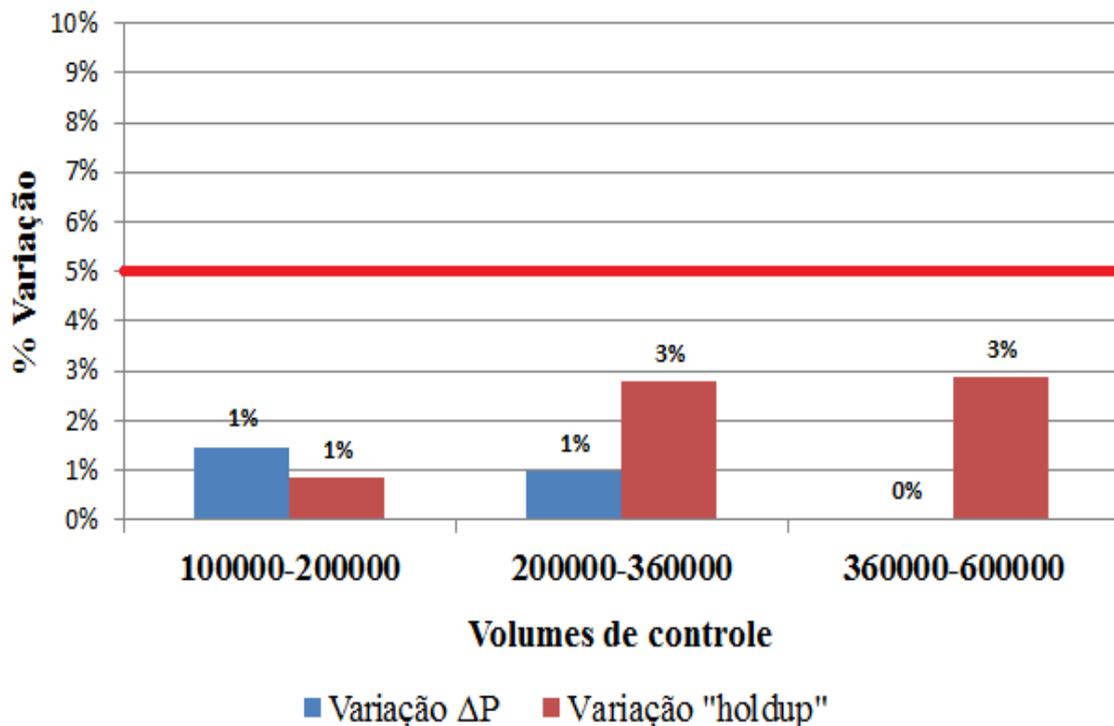


Figura 4.12 - Porcentagem de variação entre malhas hexaédricas para condições caso 1

A Figura 4.13 apresenta os resultados de queda de pressão e *hold-up* do líquido obtidos a partir das simulações com o modelo CFD. Os resultados mostram que à medida que a relação volumétrica gás/líquido aumenta a queda de pressão, isto é o mesmo que dizer que a maior vazão de gás maior queda de pressão. O *hold-up* de líquido permaneceu praticamente constante para todas as simulações, porém se percebe que um aumento na vazão do gás diminui o *hold-up*. Comparando as simulações feitas por Gunjal e Ranade (2007) para um reator de hidrotreatamento das mesmas características, os resultados estiveram da mesma ordem de magnitude. Para uma relação de vazões de $200 \text{ m}^3 \text{ gás/m}^3 \text{ líquido}$ com um 8 h^{-1} , $380 \text{ }^\circ\text{C}$ e 5 MPa os resultados de Mederos e Ancheyta (2007) mostram um valor de 27 Pa/m para a queda de pressão e $0,12$ para o *hold-up* do líquido. Embora os resultados não possam ser comparados diretamente devido à densidade do fluido empregado e à pressão de operação serem diferentes nas duas simulações.

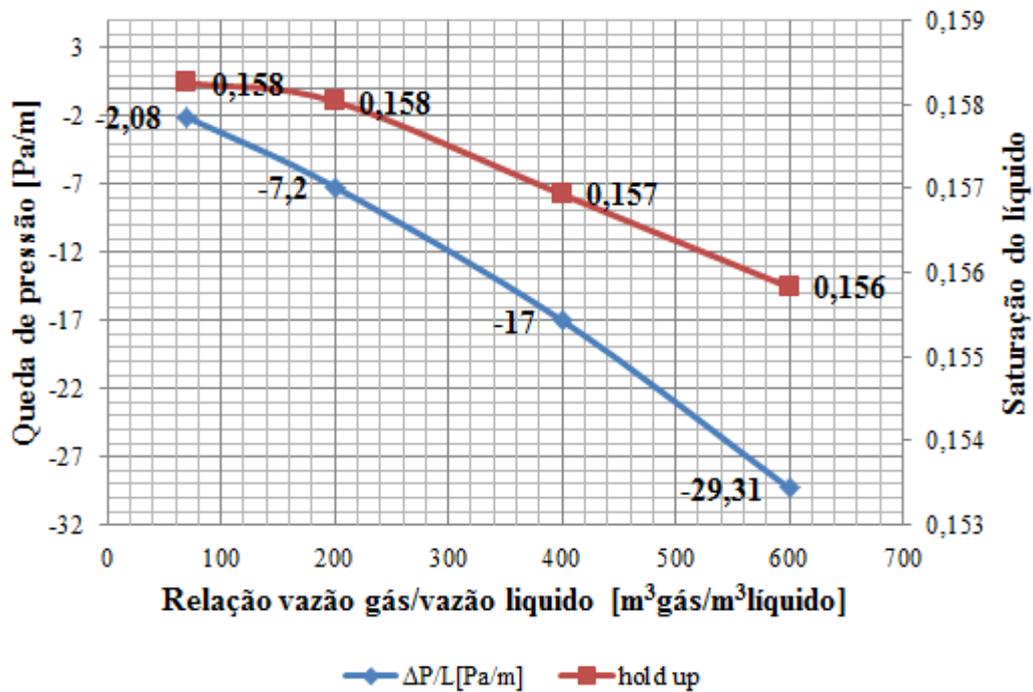
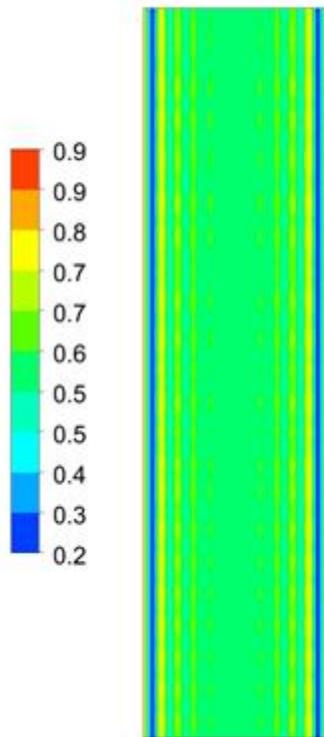


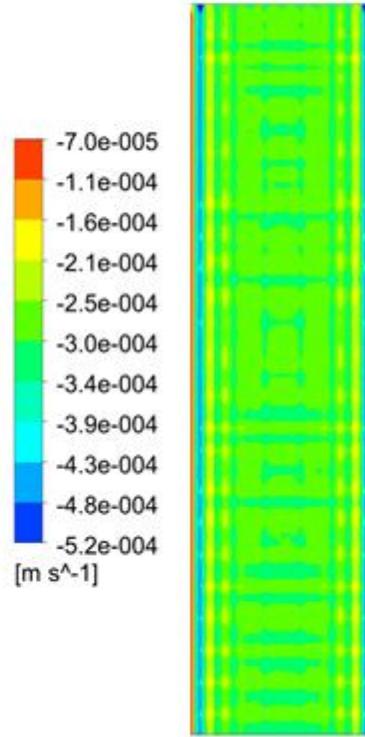
Figura 4.13 - Queda de pressão e hold-up do líquido para diferentes relações de vazão gás/vazão líquido [m³ gás/m³ líquido] em condições de 8 h⁻¹, 380 °C e 7 MPa para regime concorrente.

A Figura 4.14 mostra os perfis da distribuição de porosidade, distribuição de velocidade espacial e fração volumétrica do líquido. A análise dos perfis mostra que a distribuição de porosidade influencia fortemente o perfil de velocidade e o perfil de fração volumétrica do líquido, o que era esperado. Pode se observar que nos lugares onde a porosidade é menor, a velocidade superficial do líquido é maior, igualmente, onde a porosidade é menor, a fração volumétrica do líquido é maior.

Distribuição de porosidade



Distribuição de velocidade superficial do líquido



Fração volumétrica do líquido

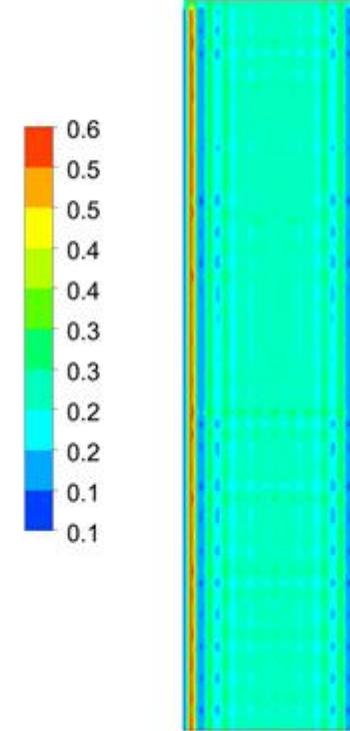


Figura 4.14 - Resultados para escoamento óleo diesel-hidrogênio concorrente em condições de 7 MPa, 380 °C, 8h⁻¹ e 70 m³gas/m³líquido relação volumétrica gás-líquido.

4.3 Simulação HDT contracorrente

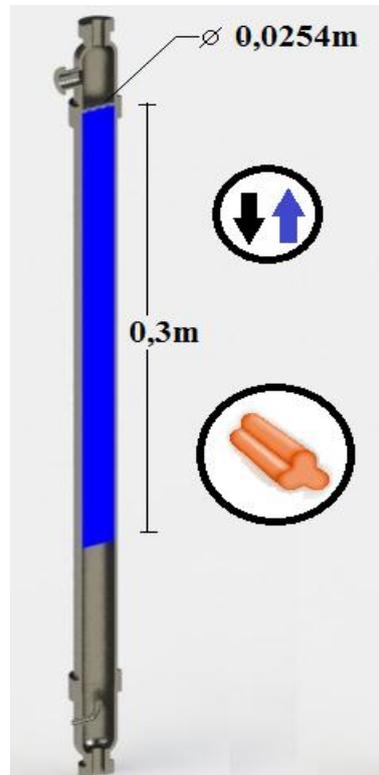


Figura 4.15 Geometria simulação HDT contracorrente

Neste caso, foi feita a simulação de um escoamento contracorrente com hidrogênio como fase gasosa e óleo diesel como fase líquida através de um leito poroso com uma forma de partícula “trilobe” normalmente empregado nos catalisadores de hidrotratamento. As especificações geométricas são mesmas as apresentadas por Mederos e Ancheyta (2007), A Tabela 4.5 mostra as condições operacionais e os parâmetros geométricos empregados na simulação do escoamento hidrogênio e diesel concorrente através de um leito de “trilobes”.

Tabela 4.5 - Condições simulação HDT contracorrente

	<i>Caso2</i>
Pressão [Mpa]	7
Temperatura [°C]	380
Diâmetro do leito[m]	0,0254
Comprimento do leito[m]	0,3
Relação Gás/Líquido [m^3 gas/ m^3 Líq]	70
LHSV [h-1]	8
Porosidade	0,5
Forma da partícula do leito	Trilobe
Diâmetro da partícula [m]	0,0014
Comprimento da partícula [m]	0,004
Constante ergun E1	263
Constante ergun E2	4,9
Distribuição de porosidade	Klerk

As propriedades dos fluidos empregados nesta simulação são apresentadas na Tabela 4.6. É importante mencionar que a densidade e viscosidade a 7 MPa e 380 °C foram obtidas usando-se o software comercial ASPEN plus, dado que, esta simulação é feita com a suposição de gás incompressível.

Tabela 4.6 - Propriedades dos fluidos para o caso óleo diesel - hidrogênio contracorrente

<i>Propriedades dos fluidos</i>		
Gravidade API óleo diesel	26,6	°API
Densidade do diesel	891,2	kg/m ³
Viscosidade dinâmica do diesel	0,00638	kg/m s
Densidade do hidrogênio STP	0,09	kg/m ³
Densidade do hidrogênio 7Mpa e 380 ⁰ C	2,6	kg/m ³
Viscosidade dinâmica do gás condições	6e -6	Centipoise

Para esta simulação foi construída uma malha hexaédrica de acordo com os parâmetros apresentados em Sun *et al.* (2000), a qual apresentou 360000 volumes de controles. A Figura 4.16 mostra a malha gerada no software ANSYS ICEM.

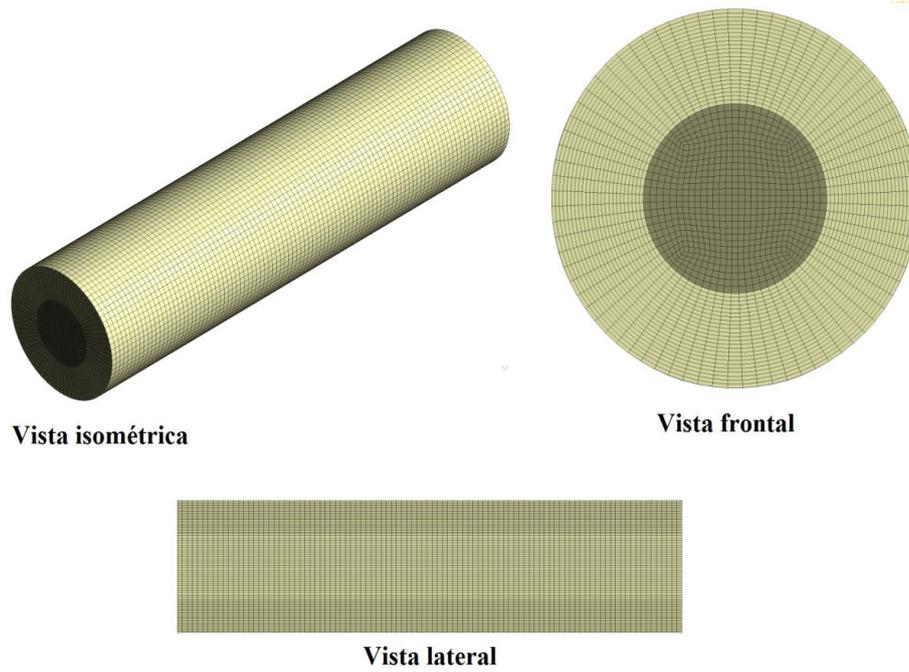


Figura 4.16 - Malha hexaédrica empregada para simulação contracorrente.

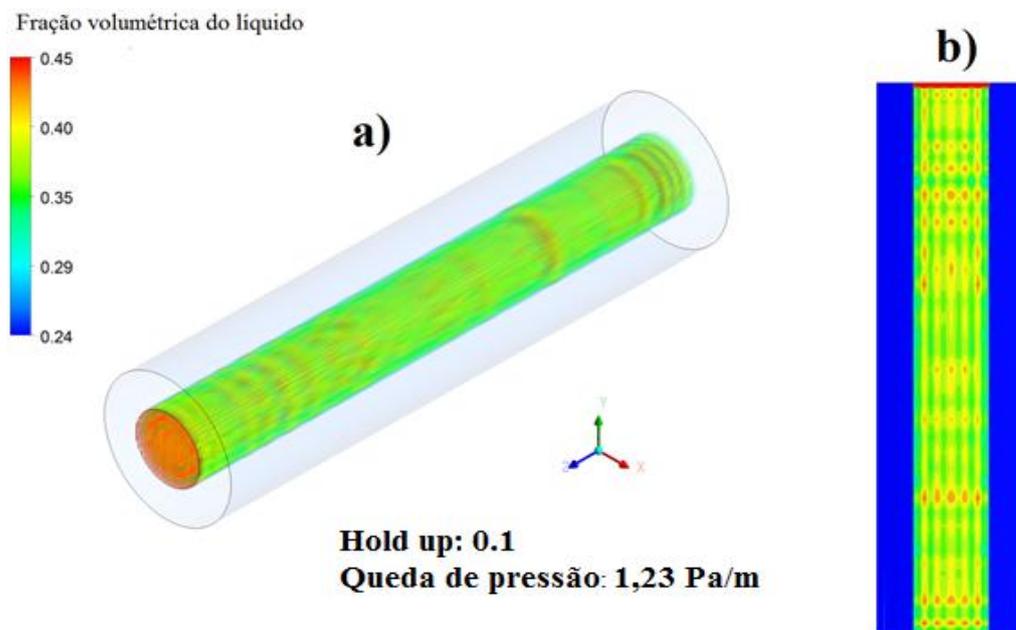


Figura 4.17 - Fração volumétrica do líquido para 8 h^{-1} , 7 MPa, 380 °C e 70 m^3 gás STP/ m^3 líquido. a) Vista isométrica b) Perfil axial.

A Figura 4.17 mostra como o líquido se distribuiu dentro do catalisador em operação contracorrente em condições de baixa vazão de gás. Percebe-se uma tendência do gás ficar nas regiões perto da parede do reator, o que demonstra a forte influencia do

distribuidor no topo de reator e a pouca influencia do gás na forma como o líquido se distribui.

Nesta simulação, avaliou-se o custo computacional em termos de tempo requerido para atingir a estabilidade das variáveis monitoradas (queda de pressão e *hold-up* do líquido) com uma convergência de $1e-4$ RMS que foi o valor usado Gunjal e Ranade (2007). Esta foi a primeira simulação em contracorrente feita em 3D para um reator de hidrotratamento o que foi muito importante para determinar a estabilidade numérica das condições de contorno. O tempo necessário de simulação para que a queda de pressão se estabilizasse (variação menor que 1%) foi de 200 segundos e 15 dias de tempo computacional. Para o *hold-up* de líquido no reator foi necessário simular 600 segundos e investir 40 dias de tempo computacional para que a variável chegasse à estabilidade. A ferramenta empregada para a simulação foi uma CPU de 12 processadores Intel Xeon de 2.4GHz e 12GB de memória RAM.

4.4 Simulação HDT incluindo distribuidor

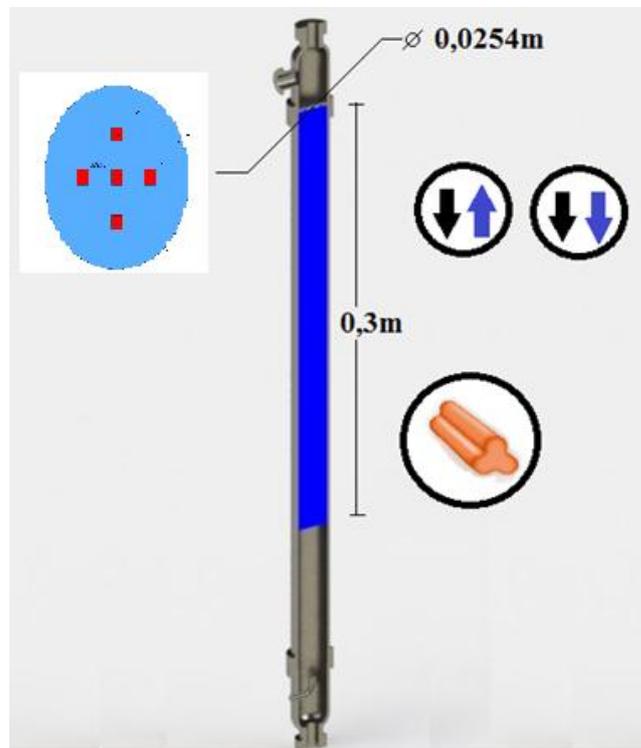


Figura 4.18 Geometria simulação incluindo distribuidor

A fim de determinar o efeito que tem o distribuidor no topo do reator, desenhou-se uma geometria tridimensional cilíndrica como nas simulações sem distribuidor, simplesmente para este caso cinco entradas quadradas de líquido, as quais simulam um perfil não homogêneo de velocidade na entrada do reator (Figura 4.19). Para esta geometria, gerou-se uma malha tetraédrica seguindo o procedimento apresentado por Sun *et al.* (2000). As variações mais significativas no perfil de fluxo acontecem no topo e paredes do leito fixo. Nessas regiões, os volumes de controle devem de ser o suficientemente finos para dar uma previsão mais precisa. A malha obtida foi de 200000 volumes de controle, a qual é mostrada na Figura 4.20.

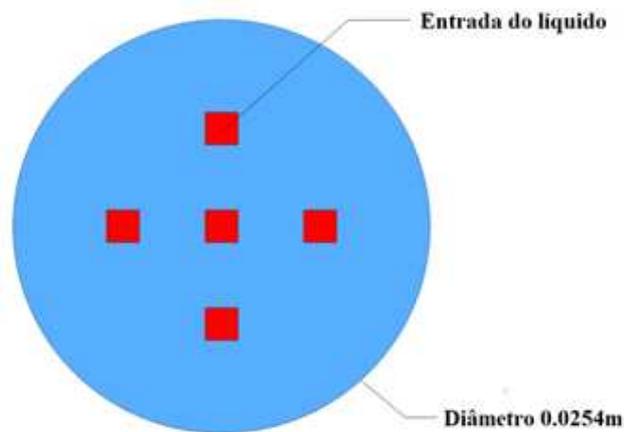


Figura 4.19 - Geometria do distribuidor.

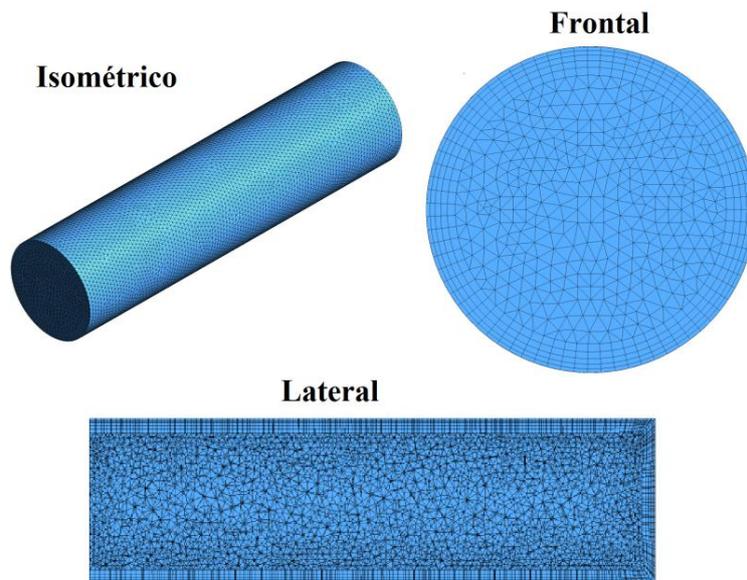


Figura 4.20 - Malha para a simulação do efeito do distribuidor.

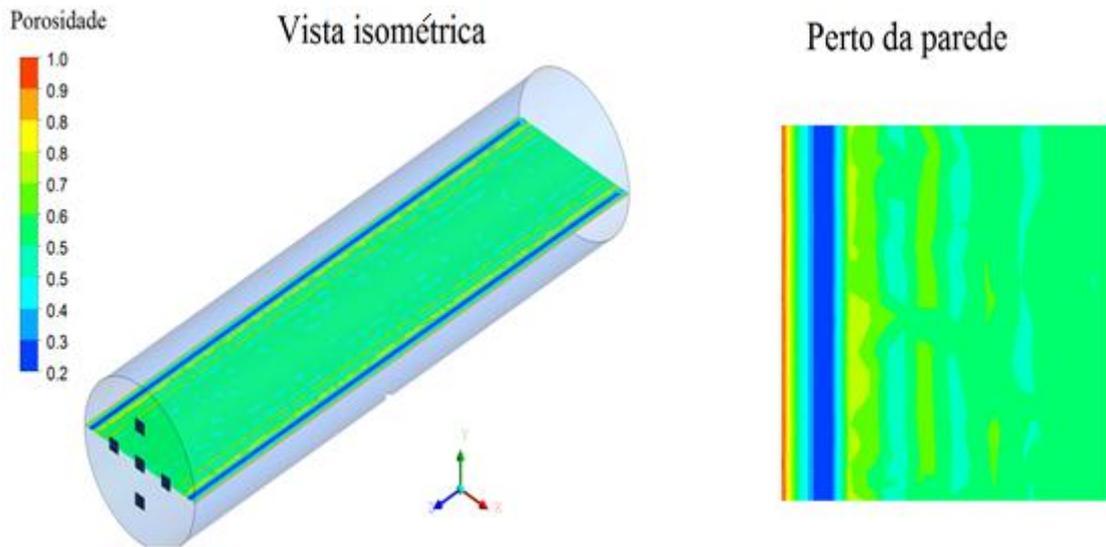


Figura 4.21. Distribuição de porosidade

As Figura 4.22 e Figura 4.23 mostram os contornos para a fração volumétrica do líquido para o distribuidor de 5 orifícios. Claramente o modelo representa a distribuição do líquido ao longo do reator para condições de 8 h^{-1} , $70 \text{ m}^3 \text{ gás STP/m}^3 \text{ líquido}$, 7 MPa e $380 \text{ }^\circ\text{C}$ em operação concorrente e contracorrente. Vale notar que a fração volumétrica do líquido perto da região da parede é 0, mostrando que parte do catalisador está sendo inutilizado, o que forma importante um estudo do distribuidor com objetivo de melhorar o uso do catalisador em reatores de leito fixo.

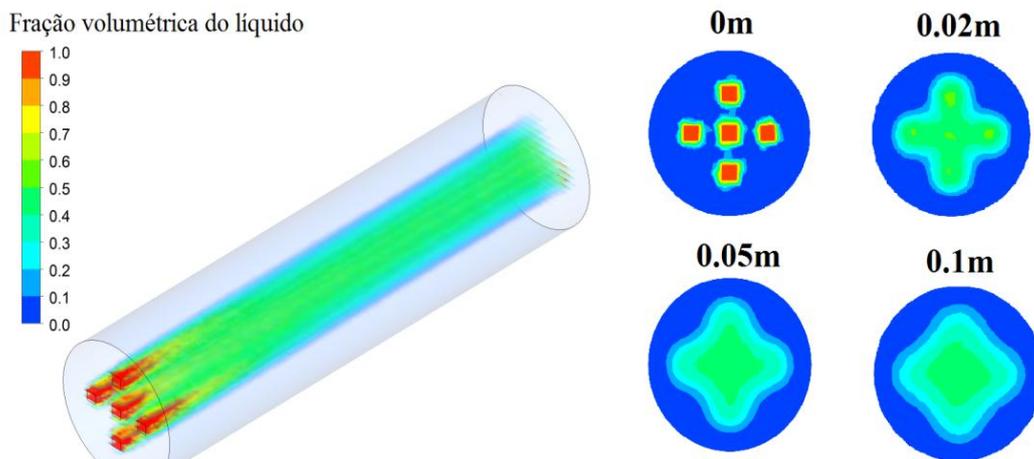


Figura 4.22 - Fração volumétrica do líquido reator concorrente 8 h^{-1} , $70 \text{ m}^3 \text{ gás STP/m}^3 \text{ líquido}$.

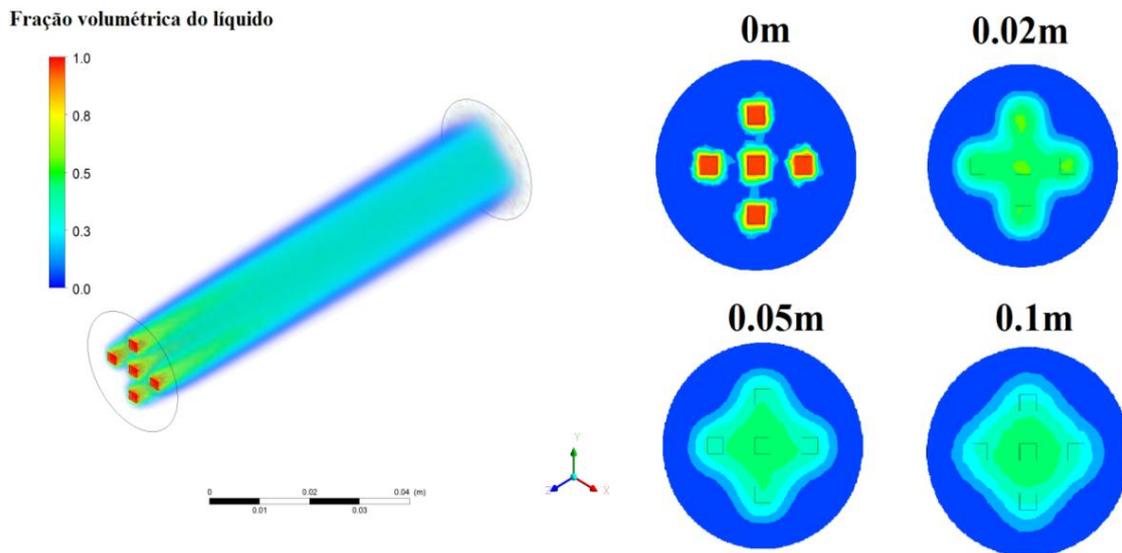


Figura 4.23 - Fração volumétrica do líquido reator contracorrente corrente 8 h^{-1} 70 m^3 gás STP/ m^3 líquido.

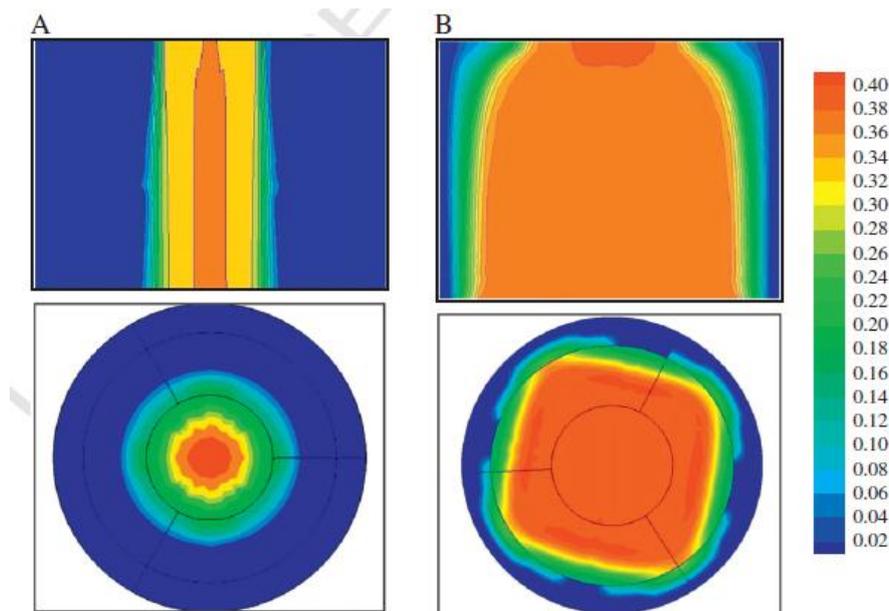


Figura 4.24 - Resultados de distribuição de fração volumétrica do líquido reportados em Bazmi *et al.* (2012). (A) escoamento nitrogênio-agua concorrente $E_1=180$ $E_2= 1.8$. B escoamento nitrogênio-agua $E_1=540$, $E_2=2.4$ ($L=2 \text{ Lt/min}$, $G= 24.29 \text{ Lt/min}$ 1 atm 25°C).

Comparando os resultados de distribuição de líquido reportados por Bazmi *et al* (2012) (Figura 4.24) e os obtidos nas simulações do reator de hidrotreatamento concorrente (Figura 4.22), pode-se dizer que as duas simulações apresentaram perfis de

distribuição do líquido parecidos, o que valida qualitativamente as simulações concorrente.

Apesar de não haver dados experimentais para comparar os resultados de velocidade superficial axial das fases, e baseado nos bons resultados de *hold-up* e queda de pressão obtida para as simulações concorrente, é possível extrair importantes conclusões acerca do comportamento fluidodinâmico dos reatores de hidrotreatamento de leito fixo operando em contracorrente. Na Figura 4.25 observa-se um mapa de velocidade axial da fase líquida e da fase gasosa em um plano longitudinal. Nela pode se notar que as maiores velocidades dos fluidos acontecem na parte superior do reator. O líquido apresenta uma forte desaceleração na parte superior do reator por conta da presença do leito e do gás chegando a um perfil constante de velocidade no final do reator (Figura 4.26). Além disso, nas simulações realizadas neste trabalho, o campo vetorial de velocidade não foi influenciado pela direção do fluxo do gás, o que é demonstrado na Figura 4.26, onde os vectores de velocidade normalizados não mostram desvio do escoamento descendente.

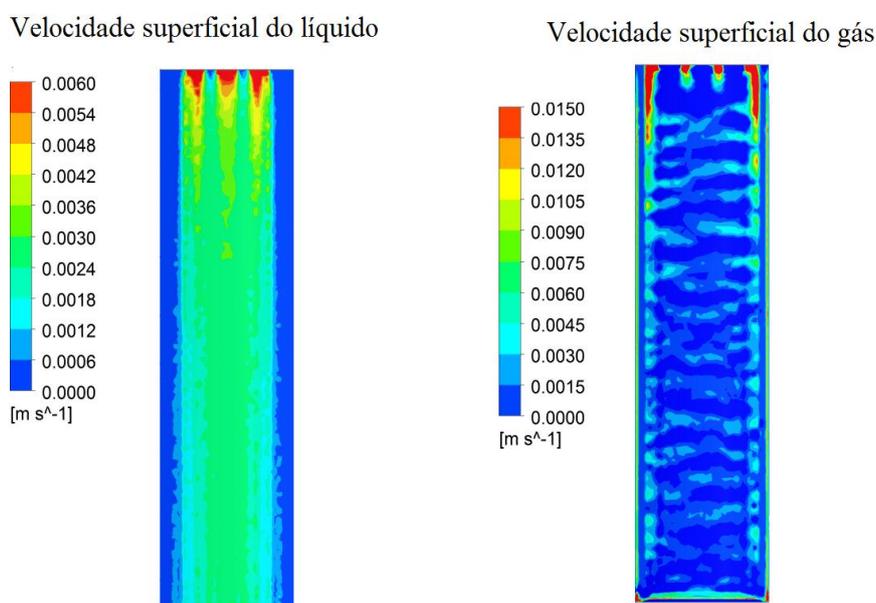


Figura 4.25 - Perfil axial de velocidade superficial para o líquido e para o gás para reator contracorrente. Caso contracorrente 8 h^{-1} , $70 \text{ m}^3 \text{ gás/m}^3 \text{ Líquido}$, 7 Mpa e $380 \text{ }^\circ\text{C}$.

A fase gasosa apresenta regiões de alta velocidade na parte superior do reator (Figura 4.25), isto é atribuído pela aparição de vórtices influenciados pela velocidade da

fase líquida. A Figura 4.27 mostra o campo vectorial da velocidade superficial do gás em regime de operação concorrente e contracorrente. Em operação concorrente, observa-se uma forte desaceleração da fase gasosa quando ela entra no reator, além disso, percebe-se um contrafluxo na região da parede consequência da diferença de densidades e a baixa velocidade das fases nessa região do reator. Para o escoamento contracorrente, uma forte interação entre as fases leva à formação de vórtices da fase gasosa perto da região do distribuidor, na região perto da parede, observa-se fluxo ascendente de gás.

A Figura 4.28 apresenta os perfis da fração volumétrica para três formas de operação do reator de hidrotreatamento, a) concorrente com relação $70 \text{ m}^3 \text{ gás STP/m}^3 \text{ líquido}$ b) contracorrente com relação $70 \text{ m}^3 \text{ gás STP/m}^3 \text{ líquido}$ c) contracorrente com relação $400 \text{ m}^3 \text{ gás STP/m}^3 \text{ líquido}$. Comparando qualitativamente as Figura 4.28 a) e b), não se percebe uma diferença muito marcada em como o líquido se distribui ao longo do reator, caso diferente para a Figura 4.28c), onde a fração do líquido passou de um máximo de 0.4 a valores de quase 1 no topo do reator.

A Figura 4.28 mostra como o líquido se distribuiu em relação ao gás. Pode-se observar a tendência do líquido a manter a forma do distribuidor para os casos concorrente e contracorrente com relação volumétrica gás/líquido de $70 \text{ m}^3 \text{ gás STP/m}^3 \text{ líquido}$. Para uma relação volumétrica gás/líquido de 400 m^3 (Figura 4.28 b) contracorrente, percebe-se o aumento geral da fração volumétrica do líquido principalmente no topo do leito.

De acordo com Breijer *et al.* (2008), define-se o ponto de alagamento de um leito como a condição de relação volumétrica gás/líquido tal que a camada do líquido no topo do leito cresce constantemente, além disso, associado ao acúmulo do líquido no topo do reator apresenta-se um aumento da queda de pressão. Observando o perfil axial para a fração volumétrica na Figura 4.28, pode-se perceber que o leito a $400 \text{ m}^3 \text{ gás STP/m}^3 \text{ líquido}$ está em condição de alagamento, demonstrando que a simulação CFD tem capacidade de simular esse fenômeno. Porém, o modelo de Attou *et al.* (1999), o qual foi usado para simular o escoamento apresentado, foi desenvolvido para escoamentos em regime de leito gotejante “trickle bed”, portanto, a única conclusão que se pode tirar é que o reator está fora da condição de leito gotejante.

Velocidade superficial do líquido

CONCORRENTE

CONTRACORRENTE

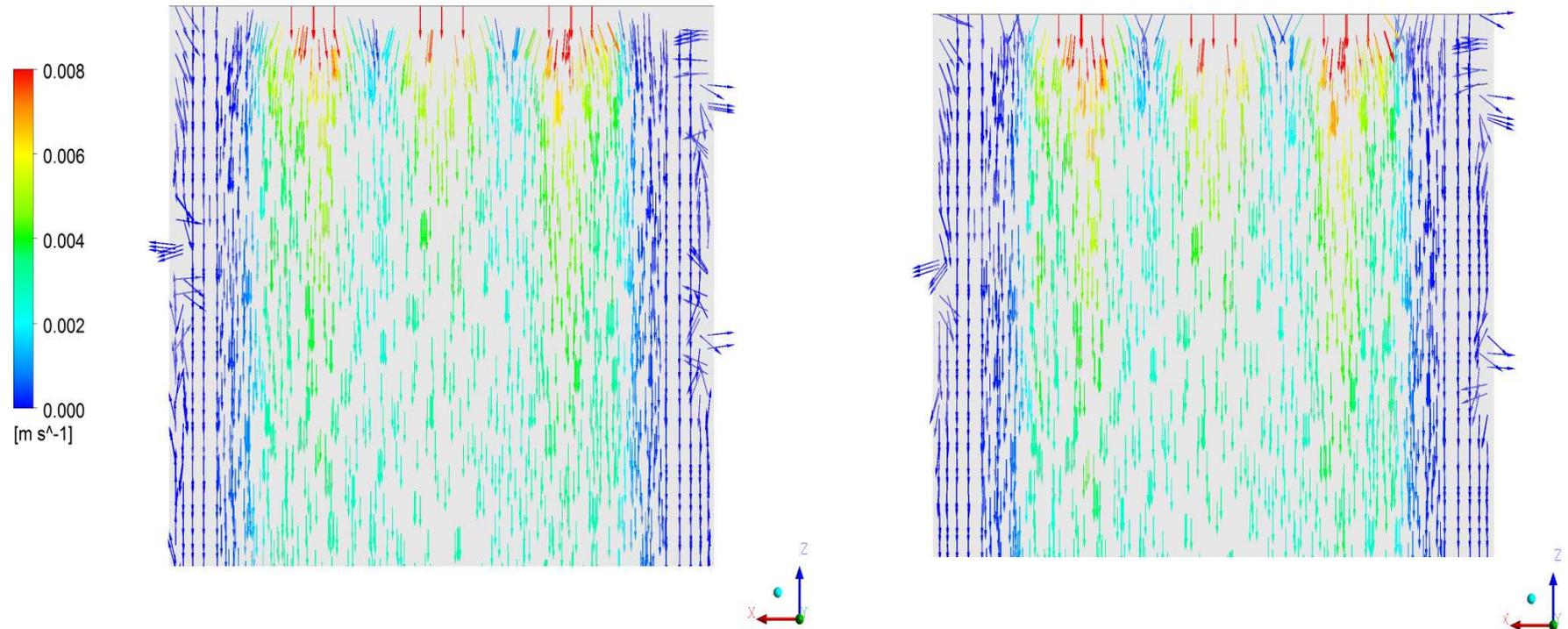


Figura 4.26 - Mapa de vetores de velocidade superficial da fase líquida no topo do reator

Velocidade superficial do gás

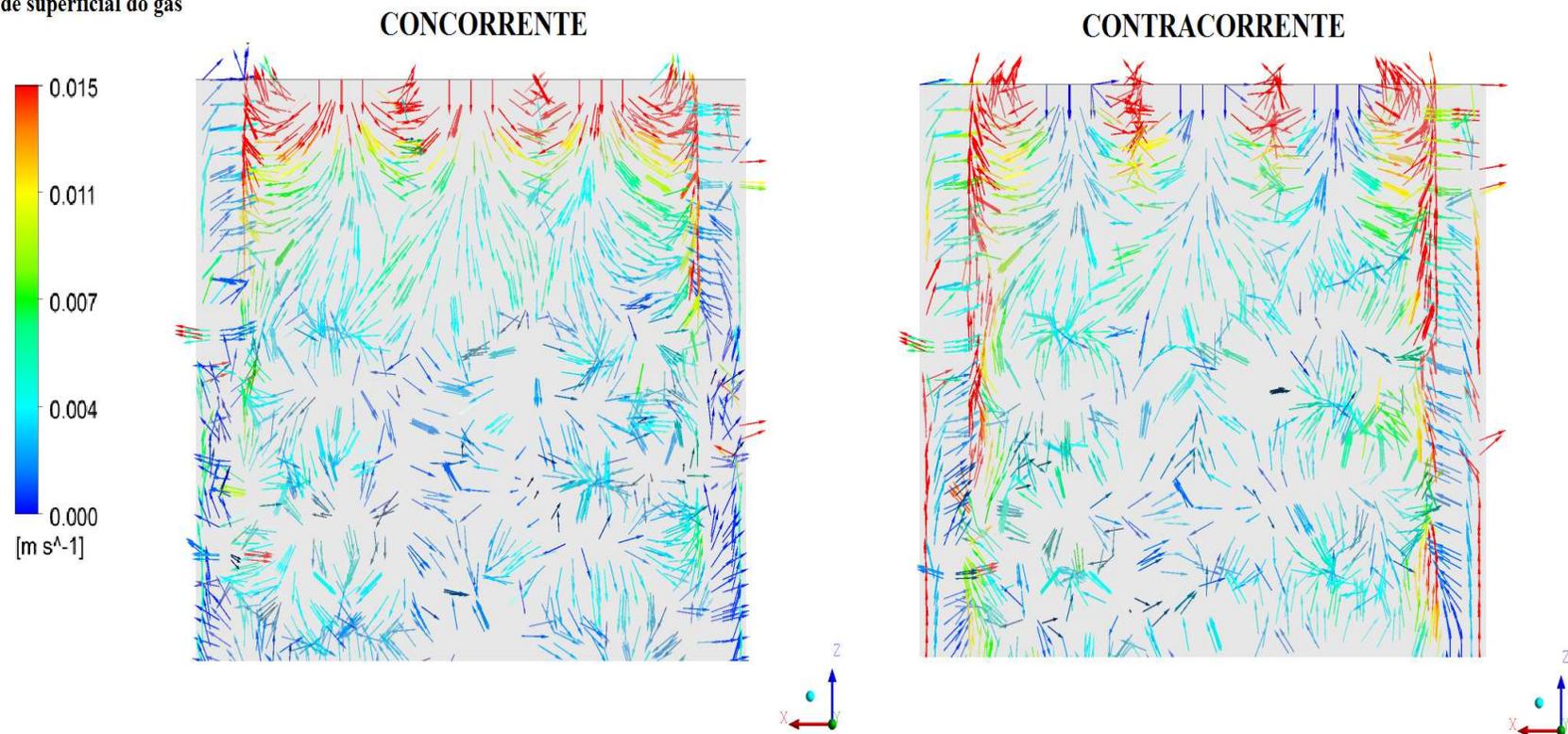


Figura 4.27 - Mapa de vetores de velocidade superficial da fase gasosa no topo do reator.

De acordo com Breijer *et al.* (2008), define-se o ponto de alagamento de um leito como a condição de relação volumétrica gás/líquido tal que a camada do líquido no topo do leito cresce constantemente, além disso, associado ao acúmulo do líquido no topo do reator apresenta-se um aumento da queda de pressão. Observando o perfil axial para a fração volumétrica na Figura 4.28, pode-se perceber que o leito a $400 \text{ m}^3 \text{ gás STP/m}^3 \text{ líquido}$ está em condição de alagamento, demonstrando que a simulação CFD tem capacidade de simular esse fenômeno. Porém, o modelo de Attou *et al.* (1999), o qual foi usado para simular o escoamento apresentado, foi desenvolvido para escoamentos em regime de leito gotejante “trickle bed”, portanto, a única conclusão que se pode tirar é que o reator está fora da condição de leito gotejante.

A Figura 4.29 mostra os resultados para o *hold-up* e queda de pressão para as duas simulações contracorrente. É importante mencionar aqui, que a queda de pressão para o regime contracorrente é positiva, ou seja, esse parâmetro está determinado pela fase contínua que nesse caso é o gás e a fase líquida esta descendo por gravidade. Também esse gráfico mostra que para uma relação volumétrica $400 \text{ m}^3 \text{ gás STP/m}^3 \text{ líquido}$ o *hold-up* aumenta demonstrando um possível alagamento do reator nessas condições de operação

Os resultados sugerem então, que para uma relação volumétrica gás/líquido de $400 \text{ m}^3 \text{ gás STP/m}^3 \text{ líquido}$ a operação do reator contracorrente não é possível, o que demonstra que para fluxos de gás e de líquido normalmente usados na operação concorrente (Relação de fluxo volumétricos gás/líquido de $100\text{-}600 \text{ m}^3 \text{ gás STP/m}^3 \text{ líquido}$) o regime contracorrente apresenta alagamento.

Fração volumétrica do líquido

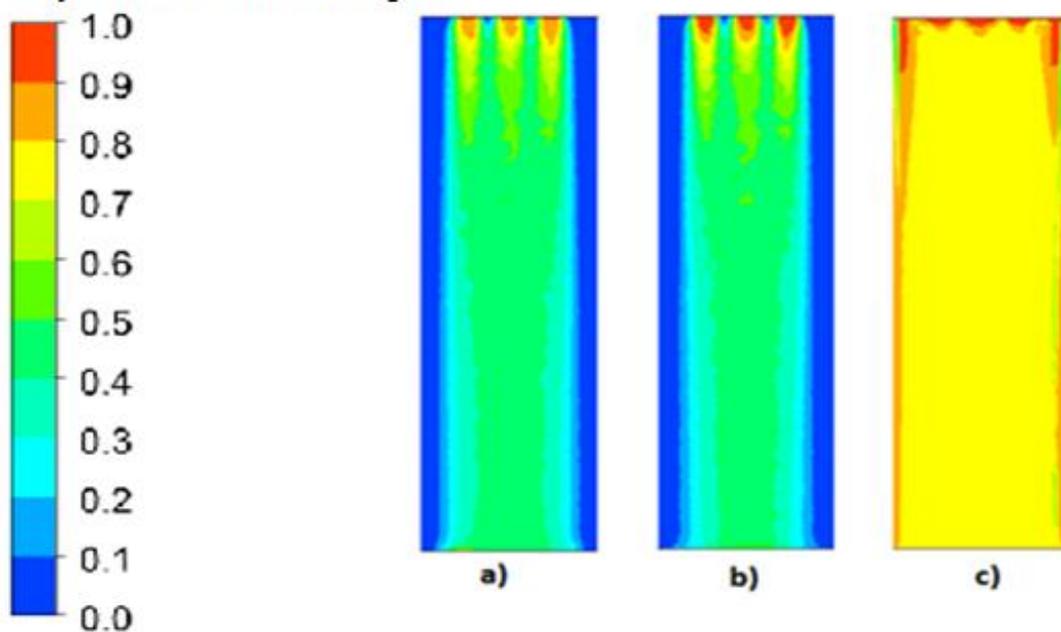


Figura 4.28 - Fração volumétrica do líquido a) Caso concorrente 8 LHSV relação gás/líquido $70 \text{ m}^3 \text{ gás} / \text{m}^3 \text{ Líquido}$ b) Caso contracorrente 8 h^{-1} e $70 \text{ m}^3 \text{ gás} / \text{m}^3 \text{ Líquido}$ c) Caso contracorrente 8 h^{-1} e $400 \text{ m}^3 \text{ gás} / \text{m}^3 \text{ Líquido}$.

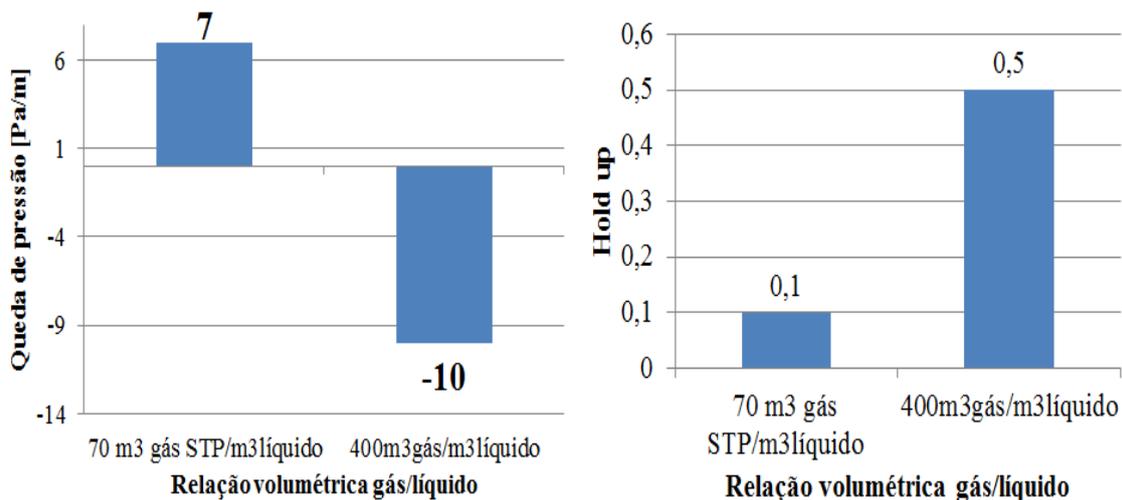


Figura 4.29 –Queda de pressão e *hold-up* para escoamento contracorrente com distribuidor.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizou-se um estudo fluidodinâmico computacional de um reator de hidrotratamento em escala de laboratório (isotérmico) escoando em operação concorrente e contracorrente com ênfase no cálculo do *hold-up* do líquido e da queda de pressão. Um modelo interfacial gás-líquido-sólido de Attou et al. (1999) e a distribuição de porosidade apresentada por de Klerk (2003) para reatores de leito gotejante foram programados no software comercial ANSYS CFX a partir da bibliografia disponível.

Do estudo fluidodinâmico computacional pode-se concluir que:

- ✓ Para a simulação concorrente de nitrogênio – água em condições ambientais foi possível verificar através da comparação dos resultados obtidos para a queda de pressão e o *hold-up* do líquido que, para simulações de leito fixo, pode-se usar malha hexaédrica ou tetraédrica sem influenciar o resultado significativamente, esperando-se um erro relativo de 2%. Para determinar o erro associado à distribuição do Klerk (2003), pode-se dizer que para um escoamento bifásico em condições ambientais o erro absoluto de acordo com as simulações feitas é de 20% para a queda de pressão e 17% para o *hold-up* do líquido.
- ✓ Os efeitos notados nas variáveis analisadas (queda de pressão e *hold-up* do líquido) devido ao aumento da relação de vazão do gás STP/vazão do líquido foram apreciáveis, o que era de se esperar de acordo com a bibliografia revisada. Para o reator concorrente em condições de hidrotratamento, determinou-se que a maior relação de vazão do gás STP/vazão do líquido a queda de pressão aumenta. O *hold-up* do líquido manteve-se praticamente constante para todas as simulações, notando-se apenas uma leve diminuição para vazões altas do gás. Comparando os resultados obtidos em relação ao trabalho apresentado por Gunjal e Ranade (2007), a queda de pressão e o *hold-up* calculados estiveram na ordem de grandeza esperada e os resultados mostram-se de acordo com a bibliografia.
- ✓ As simulações com o distribuidor no topo do leito demonstraram a capacidade do modelo de representar a distribuição do líquido no interior do reator, o que permite, no futuro, estudar a influência de diferentes distribuidores em variáveis como o *hold-up* do líquido e a queda de pressão.

- ✓ As simulações contracorrentes permitiram estimar o ponto de alagamento, porém o modelo interfacial de Attou *et al.* (1999) usado ainda necessitaria de ajustes para o cálculo preciso do alagamento. Os resultados sugerem que para uma relação de 400 m³ do gás STP por m³ do líquido a operação do reator contracorrente não é possível, o que demonstra que o regime contracorrente apresentaria alagamento para fluxos de gás e de líquido normalmente usados na operação concorrente de um reator de hidrotreatamento de diesel (relação de fluxo volumétricos gás/líquido de 100-500 m³ gás STP/m³ líquido).

- ✓ Os resultados e a revisão bibliográfica mostraram que a metodologia empregada neste trabalho para a simulação de escoamentos bifásicos através de leitos fixos é adequada, sendo capaz de prever comportamentos importantes de forma qualitativa como a dependência da queda de pressão e o *hold-up* do líquido com a vazão do gás empregado, a distribuição do líquido dentro de reator, os caminhos preferenciais e o efeito do gás em contracorrente no perfil de velocidade do líquido.

6 TRABALHOS FUTUROS

Para implementar um modelo completo de um reator de hidrotratamento ainda falta para ser estudado os seguintes aspectos e que são parte da proposta para trabalhos futuros:

- Reação de hidrotratamento;
- Transferência de calor no leito;
- Pressão capilar;
- Inundação;
- Porosidade para diferentes tamanhos e formas de partícula, empregados em catalizadores de hidrotratamento;
- Turbulência em leitos fixos;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ancheyta, J. (2011). "Modelling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining." **Focus on Catalysts** 2011(8): 8.

Atta, A., S. Roy, et al. (2007). "Prediction of pressure drop and liquid holdup in trickle bed reactor using relative permeability concept in CFD." **Chemical Engineering Science** 62(21): 5870-5879.

Atta, A., S. Roy, et al. (2010). "A two-phase Eulerian approach using relative permeability concept for modeling of hydrodynamics in trickle-bed reactors at elevated pressure." **Chemical Engineering Research and Design** 88(3): 369-378.

Attou, A., C. Boyer, et al. (1999). "Modelling of the hydrodynamics of the cocurrent gas-liquid trickle flow through a trickle-bed reactor." **Chemical Engineering Science** 54(6): 785-802.

Attou, A. and G. Ferschneider (2000). "A two-fluid hydrodynamic model for the transition between trickle and pulse flow in a cocurrent gas-liquid packed-bed reactor." **Chemical Engineering Science** 55(3): 491-511.

Babich, I. V. and J. A. Moulijn (2003). "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review ☆." **Fuel** 82(6): 607-631.

Bazmi, M., S. H. Hashemabadi, et al. (2011). "CFD simulation and experimental study for two-phase flow through the trickle bed reactors, sock and dense loaded by trilobe catalysts." **International Communications in Heat and Mass Transfer** 38(3): 391-397.

Bazmi, M., S. H. Hashemabadi, et al. (2012). "CFD simulation and experimental study of liquid flow mal-distribution through the randomly trickle bed reactors." **International Communications in Heat and Mass Transfer**(0).

Breijer, A. A. J., J. Nijenhuis, et al. (2008). "Prevention of flooding in a countercurrent trickle-bed reactor using additional void space." **Chemical Engineering Journal** 138(1-3): 333-340.

C.G, d. T. (2008). "Radial variation in porosity in annular packed beds." **Nuclear Engineering and Design** **238**(11): 3073-3079.

Chan, H. C., W. C. Huang, et al. (2007). "Macroscopic modeling of turbulent flow over a porous medium." **International Journal of Heat and Fluid Flow** **28**(5): 1157-1166.

Chowdhury, R., E. Pedernera, et al. (2002). "Trickle-bed reactor model for desulfurization and dearomatization of diesel." **AIChE Journal** **48**(1): 126-135.

Klerk, A. (2003). "Voidage variation in packed beds at small column to particle diameter ratio." **AIChE Journal** **49**(8): 2022-2029.

Ergun, S. (1952). "Fluid flow through packed columns." **Chemical Engineering Progress** **48**: 359.

Ertl, G., F. Schuth, et al. (2001). "Handbook of Heterogeneous Catalysis." WILEY-VCH **1**.

Gary E, M. (1991). "Prediction of radial porosity distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers." **Chemical Engineering Science** **46**(2): 706-708.

Gary E, M. (2010). "Radial porosity in packed beds of spheres." **Powder Technology** **203**(3): 626-633.

Getachew, D., W. J. Minkowycz, et al. (2000). "A modified form of the κ - ϵ model for turbulent flows of an incompressible fluid in porous media." **International Journal of Heat and Mass Transfer** **43**(16): 2909-2915.

Grosser, K., R. G. Carbonell, et al. (1988). "Onset of pulsing in two-phase cocurrent downflow through a packed bed." **AIChE Journal** **34**(11): 1850-1860.

Gunjal, P. R., M. N. Kashid, et al. (2005). "Hydrodynamics of trickle-Bed Reactors: Experiments and CFD Modeling." **Industrial & Engineering Chemistry Research** **44**(16): 6278-6294.

Gunjal, P. R. and V. V. Ranade (2007). "Modeling of laboratory and commercial scale hydro-processing reactors using CFD." **Chemical Engineering Science** **62**(18–20): 5512-5526.

Gunjal, P. R., V. V. Ranade, et al. (2003). "Liquid Distribution and RTD in Trickle Bed Reactors: Experiments and CFD Simulations." **The Canadian Journal of Chemical Engineering** **81**(3-4): 821-830.

Hansuld, E., L. Briens, et al. (2008). "Acoustic detection of flooding in absorption columns and trickle beds." **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification** **47**(5): 871-878.

Harriot, P. (2002). "**Chemical Reactor Design.**" Marcel Dekker, Inc.

Holub, R. A., M. P. Duduković, et al. (1992). "A phenomenological model for pressure drop, liquid holdup, and flow regime transition in gas-liquid trickle flow." **Chemical Engineering Science** **47**(9–11): 2343-2348.

Ishii, M. (1975). "Thermo-FluidDynamic Theory of Two-Phase Flow." Eyrolles, Paris.

Jayanti, S., A. Tokarz, et al. (1996). "Theoretical investigation of the diameter effect on flooding in countercurrent flow." **International Journal of Multiphase Flow** **22**(2): 307-324.

Jiang, Y., M. R. Khadilkar, et al. (1999). "Two-phase flow distribution in 2D trickle-bed reactors." **Chemical Engineering Science** **54**(13–14): 2409-2419.

Jiang, Y., M. R. Khadilkar, et al. (2001). "CFD modeling of multiphase flow distribution in catalytic packed bed reactors: scale down issues." **Catalysis Today** **66**(2–4): 209-218.

Kazerooni, R. B. K., S.K (2009). "Simulation of turbulent flow through porous media employing a v2f model." **Transaction B: Mechanical Engineering** **16**(2): 159-167.

Kundu, A., S. K. Bej, et al. (2003). "A Novel Countercurrent Fixed Bed Reactor." **The Canadian Journal of Chemical Engineering** **81**(3-4): 831-837.

Lopes, R. J. G. and R. M. Quinta-Ferreira (2009). "CFD modelling of multiphase flow distribution in trickle beds." **Chemical Engineering Journal** **147**(2–3): 342-355.

Maliska, C. R. (2004). "Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional." **2 ed.rev.ampl.**

Mederos, F. S. and J. Ancheyta (2007). "Mathematical modeling and simulation of hydrotreating reactors: Cocurrent versus countercurrent operations." **Applied Catalysis A: General** **332**(1): 8-21.

Motil, B. J. (2006). "**Gas-Liquid Two-Phase Flow Through Packed Bed Reactor.**" Case Western Reserve University PhD Dissertation.

Nemec, D. and J. Levec (2005). "Flow through packed bed reactors: 1. Single-phase flow." **Chemical Engineering Science** **60**(24): 6947-6957.

Nguyen, N. L., V. van Buren, et al. (2005). "Determination of porosity and flow distribution in packed beds by magnetic resonance imaging." **Magnetic Resonance Imaging** **23**(2): 395-396.

Nguyen, N. L., V. van Buren, et al. (2005). "Application of Magnetic Resonance Imaging (MRI) for investigation of fluid dynamics in trickle bed reactors and of droplet separation kinetics in packed beds." **Chemical Engineering Science** **60**(22): 6289-6297.

Propp, R. M., P. Colella, et al. (2000). "A Numerical Model for Trickle Bed Reactors." **Journal of Computational Physics** **165**(2): 311-333.

Ranade, V. V., R. V. Chaudhari, et al. (2011). Trickle Bed reactors; Reactor Engineering & Applications. **Amsterdam, Elsevier**: 171-210.

Robbins, L. A. (1991). "Improve pressure-drop prediction with a new correlation." **Chem Eng Prog** **87**(87).

Sáez, A. E. and R. G. Carbonell (1985). "hydrodynamic parameters for gas-liquid cocurrent flow in packed beds." **AIChE Journal** **31**(1): 52-62.

Saito, M. B. and M. J. S. de Lemos (2010). "A macroscopic two-energy equation model for turbulent flow and heat transfer in highly porous media." **International Journal of Heat and Mass Transfer** **53**(11–12): 2424-2433.

Shijie, L. (2001). "A continuum model for gas–liquid flow in packed towers." **Chemical Engineering Science** **56**(21–22): 5945-5953.

Song, C. and X. Ma (2003). "New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization." **Applied Catalysis B: Environmental** **41**(1–2): 207-238.

Souadnia, A. and M. A. Latifi (2001). "Analysis of two-phase flow distribution in trickle-bed reactors." **Chemical Engineering Science** **56**(21–22): 5977-5985.

Stanislaus, A., A. Marafi, et al. (2010). "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production." **Catalysis Today** **153**(1–2): 1-68.

Stemmet, C. P., J. N. Jongmans, et al. (2005). "Hydrodynamics of gas–liquid counter-current flow in solid foam packings." **Chemical Engineering Science** **60**(22): 6422-6429.

Sun, C. G., F. H. Yin, et al. (2000). "Modelling and Simulation of Flow Maldistribution in Random Packed Columns with Gas-Liquid Countercurrent Flow." **Chemical Engineering Research and Design** **78**(3): 378-388.

Szady, M. J. and S. Sundaresan (1991). "Effect of boundaries on trickle-bed hydrodynamics." **AIChE Journal** **37**(8): 1237-1241.

Theuerkauf, J., P. Witt, et al. (2006). "Analysis of particle porosity distribution in fixed beds using the discrete element method." **Powder Technology** **165**(2): 92-99.

Vortmeyer, D. and J. Schuster (1983). "Evaluation of steady flow profiles in rectangular and circular packed beds by a variational method." **Chemical Engineering Science** **38**(10): 1691-1699.

Wang, Z., A. Afacan, et al. (2001). "Porosity distribution in random packed columns by gamma ray tomography." **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification** **40**(3): 209-219.

Yamada, H. and S. Goto (2004). "Advantages of counter-current operation for hydrodesulfurization in trickle bed reactors." **Korean Journal of Chemical Engineering** **21**(4): 773-776.

Yuan, Y., M. Han, et al. (2005). "Experimental and CFD analysis of two-phase cross/countercurrent flow in the packed column with a novel internal." **Chemical Engineering Science** **60**(22): 6210-6216.

Apêndice A - Revisão bibliográfica para trabalhos futuros

Reação de hidrotratamento.

No trabalho apresentado por Chowdhury et al. (2002) mostra-se a cinética de reação para a dessulfurização e hidrogenação de aromáticos no diesel usando um catalizador bifuncional NiMo/Al₂O₃ e condições de 300-380°C, 2-8Mpa, 1-4h⁻¹ e 100-500 relação volumétrica m³gás/m³líquido. De acordo com o autor o modelo matemático foi desenvolvido para um reator bifásico considerando a transferência de massa interfacial e os resultados foram comparados com dados experimentais com boa correlação entre eles.

Já no trabalho de Mederos e Ancheyta (2007), eles fizeram uma simulação matemática dos escoamentos concorrente e contracorrente para reatores piloto e industriais, modelando a cinética das reações de hidrodessulfurização, hidrodessaromatização e hidrodessnitrogenação. Os autores demonstraram neste artigo que a operação em contracorrente apresenta produtos com menor conteúdo de enxofre.

Gunjal e Ranade (2007) simularam um reator de hidrotratamento em concorrente com uso da fluido dinâmica computacional. O modelo usou a cinética de hidrodessulfurização e hidrodessaromatização apresentada por Chowdhury et al. (2002) para determinar diferenças em desempenho entre um reator à escala piloto e um reator a escala comercial. Esta bibliografia mostra o procedimento para implementar a cinética de reação em um modelo CFD e demonstra como a técnica da fluido dinâmica computacional fornece informação importante na hora de passar de uma escala laboratório a uma escala industrial.

Pressão capilar

A pressão capilar afeta a distribuição do escoamento nos reatores de leito fixo e também é relacionada com o efeito de histereses observado na queda de pressão e o *hold-up* durante a operação concorrente gás- líquido em leitos que não estão 100% úmidos Jiang et al. (1999). Por tanto, vários investigadores na literatura analisaram as forças capilares e propuseram diferentes correlações para a pressão capilar. Os modelos de pressão capilar de Grosser, Carbonell et al. (1988) e Attou and Ferschneider (2000)

são frequentemente utilizados em CFD para o modelamento de reatores de leito gotejante.

É importante a implementação da pressão capilar na simulação do reator de hidrotratamento devido a que em condições de alta temperatura e alta pressão é difícil garantir que todo o leito está úmido nesse tipo de casos a pressão capilar é importante.

Inundação

A operação em modo contracorrente pode ser uma solução para as dificuldades do processo convencional em se obter as especificações de enxofre. A corrente de H_2 com maior grau de pureza é introduzida no final do reator, enquanto que a carga líquida é adicionada na entrada do mesmo. Desta forma, onde o reator precisa dessulfurizar os compostos sulfurados mais refratários, a concentração de H_2S é menor e a concentração de H_2 é maior, favorecendo maiores taxas de reação. O inconveniente da operação em contracorrente é a ocorrência da inundação em vazões de líquido e de gás normalmente usadas em um regime convencional.

De acordo com Hansuld, Briens et al. (2008) a inundação ocorre quando as vazões do gás e do líquido aumentam para além da capacidade da coluna, o seja, a velocidade relativa entre os fluidos aumenta provocando como consequência um aumento no atrito interfacial fazendo o líquido retroceder na direção do gás. A acumulação contínua do líquido (aumento da fração volumétrica) no topo do leito empacotado é um indicador visual da inundação, Breijer et al. (2008).

Jayanti, Tokarz et al. (1996) fizeram um estudo teórico da dependência do ponto de inundação com o diâmetro do reator, demonstrando que um aumento do diâmetro do reator ajuda a diminuir o efeito do fluido permitindo operar com vazões maiores de gás e de líquido. Breijer et al. (2008) estudaram a influência do espaço vazio no ponto de inundação em leitos estruturados e leitos empacados. Os autores demonstraram que o limite de inundação é influenciado por o espaço vazio do leito e apresentaram diferentes configurações que ajudaram na prevenção da inundação. Hansuld, Briens et al. (2008) propuseram e mostraram uma técnica acústica para o estudo da fluido dinâmica experimental das colunas de absorção e reatores de leito gotejante. Eles reportam dados experimentais água - ar para diferentes formas de partícula.

Na bibliografia revisada não se reporta trabalhos relacionados com estudos de inundação leitos empacotados como o uso da fluido dinâmica computacional. Para o processo de hidrotreamento em contracorrente, é muito importante conhecer com precisão a vazão máxima de gás com que o reator poderia operar devido a que com essa informação poderia estabelecer janelas operacionais para reatores a escala industrial.

Distribuição de porosidade

Provas experimentais

A porosidade dos leitos empacotados tem sido estudada por décadas de forma experimental. Alguns desses trabalhos foram focados em desenvolver correlações para prever a queda de pressão a partir da fração de espaços vazios no leito, tal como a equação de Ergun (1952). Essas correlações assumem que a relação entre o diâmetro do tubo e o diâmetro efetivo da partícula, D/d_p , controlam as características dentro do leito.

Estudos mais recentes tem se focado em prever e medir a porosidade local dentro de leito para conhecer melhor estrutura interna do leito e assim determinar caminhos preferenciais, transferência de calor e demais variáveis que influenciam os escoamentos através de um reator de leito fixo. Para esse fim, tem-se empregado por diversos autores técnicas como a ressonância magnética para obter uma distribuição exata da porosidade no leito, tal como se mostra no trabalho de Nguyen et al. (2005) ou também raios tomografia de raios gamma apresentada por Wang, Afacan et al. (2001).

Bazmi et al. (2011) mostra uma simulação usando o modelo interfacial de Attou et al. (1999) de um reator de leito fixo para um escoamento Nitrogênio - Água através de um leito trilobe. Os autores não usaram distribuições encontradas na literatura, eles desenvolveram uma distribuição própria de porosidade para esse leito especial. Os dados das simulações e os dados experimentais correlacionaram muito bem.

Para o caso de hidrotreamento, conhecer as distribuições de porosidade específica para cada forma de partícula, ajudaria bastante em na exatidão dos resultados obtidos da simulação.

Distribuição de porosidade usando a técnica dos elementos discretos

De acordo com Theuerkauf, Witt et al. (2006), uma técnica computacional chamada método dos elementos discretos pode ser aplicada com bons resultados na determinação da distribuição de porosidade de leitos fixos. Essa metodologia ajudaria na caracterização da estrutura física dos leitos fixos para formas de partículas complexas sem ter que fazer estudos experimentais e obter resultados que representam a realidade. A Figura 0.1 mostra os resultados obtidos por Theuerkauf, Witt et al. (2006).

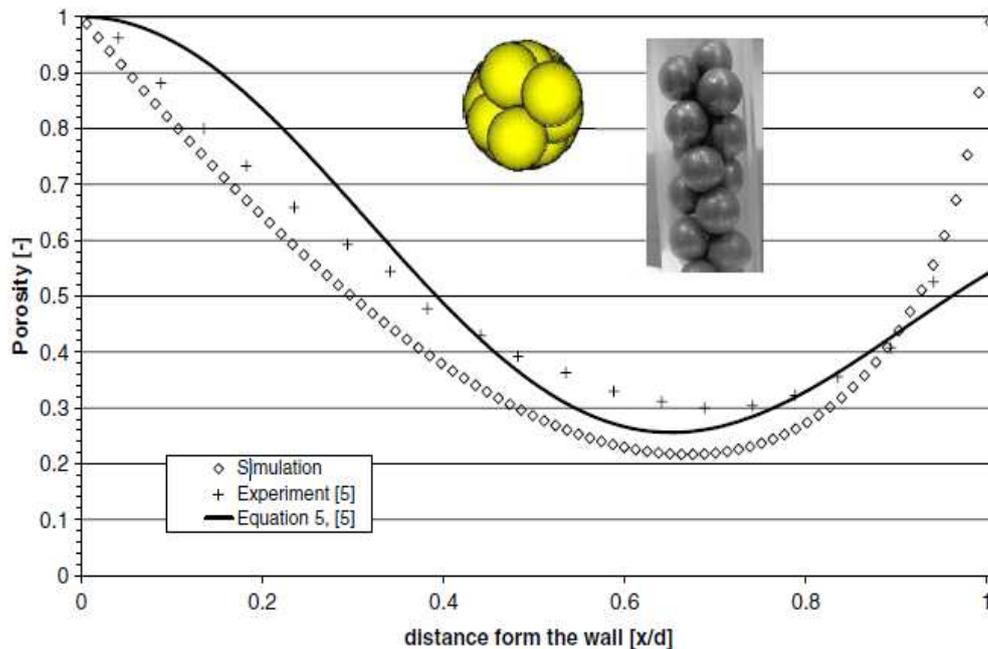


Figura 0.1 - Comparação dos resultados obtidos pela metodologia dos elementos discretos com dados experimentais e correlação empírica apresentada por Mueller.

Turbulência e dispersão turbulenta em leitos fixos para a abordagem macroscópica Euleriana – Euleriana

Para a fluido dinâmica computacional o estudo de escoamentos turbulentos é muito importante devido á que quase todos os processos industriais trabalham como escoamentos turbulentos. Na área de escoamentos gás-líquido em leitos fixos os estudos na área da turbulência ainda são muito escassos, Porém, reporta-se na bibliografia modelos corrigidos para escoamentos monofásicos através de meios porosos, tal como os modelos descritos por Saito and de Lemos (2010), Kazerooni (2009), Chan, Huang et al. (2007) e Getachew, Minkowycz et al. (2000).