

JEFERSON AVILA SOUZA

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA E OTIMIZAÇÃO
TERMODINÂMICA DE RISERS DE CRAQUEAMENTO
CATALÍTICO EM LEITO FLUIDIZADO PARA A MÁXIMA
PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS**

**Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais e Processos da Universidade
Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção
do título de Doutor em Energia e Ciências Térmicas.**

Orientador: José Viriato Coelho Vargas, Ph. D

Co-orientador: Oscar Felipe von Meien, D. Sc.

CURITIBA

2004

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos familiares e amigos que direta ou indiretamente me auxiliaram na elaboração deste trabalho, em especial:

Ao professor Vargas, meu orientador, pelas orientações e diversas discussões sobre o trabalho que tivemos durante os quatro anos de meu doutorado.

Ao professor Oscar, meu co-orientador, também pela orientação e contribuições para a conclusão deste trabalho.

Todos os professores e colegas do grupo, entre outros, professor Sandro, professor Errera, professor Roque, professor Rudmar, Lauber, Val, Jairo, Ricardo, Maul, Helio, Daniela, que estiveram comigo durante estes quatro anos de estudos.

Ao PRH-24 – Programa Interdisciplinar em Engenharia do Petróleo e Gás Natural do Paraná, a ANP – Agência Nacional do Petróleo e ao DEMEC – Dep. de Engenharia Mecânica da UFPR pelos apoios financeiros e de infra-estrutura.

A minha mãe, Ayda, e minha esposa Viviane, por sempre me apoiarem e acreditarem que eu seria bem sucedido em mais esta etapa de minha vida.

A intervenção divina é pouco provável
The Doctor do seriado de TV Star-Trek: Voyager

RESUMO

O presente trabalho propõe uma formulação matemática bidimensional para a modelagem de *risers* de FCC. Em uma unidade industrial são injetados, simultaneamente no *riser*, gásóleo, vapor d'água e catalisador sólido. Contudo, para o presente tratamento, a mistura que passa através do *riser* é aproximada por um fluido equivalente de propriedades médias, no qual é assumida uma mistura homogênea de todos os seus componentes. Trata-se, portanto, de um modelo monofásico. O objetivo principal desta simplificação é o de possibilitar a criação de um aplicativo computacional simples de resolver e rápido, capaz de ser utilizado para otimização e projeto de novas unidades. Além disto, o aplicativo possibilita a análise de *risers* em regime transiente, desta maneira, abrindo também a possibilidade de desenvolvimento de sistemas de controle otimizados para unidades de FCC, em especial *risers*. A validação dos resultados numéricos do modelo proposto foi realizada através da comparação direta das simulações com os dados experimentais colhidos em uma unidade multipropósito existente na SIX/PETROBRAS em São Mateus do Sul, PR. Para tanto, foi desenvolvida uma metodologia para o ajuste de constantes do modelo cinético adotado. O aplicativo computacional foi utilizado para produzir resultados numéricos para várias condições de entrada idênticas aos casos experimentais, determinando valores de constantes do modelo tal que a saída numérica fosse aproximadamente a mesma dos casos experimentais. Isto foi possível através da solução de um problema inverso de estimativa de parâmetros. Com o modelo devidamente ajustado e validado experimentalmente, desenvolveu-se um estudo de otimização da unidade em análise. Dois objetivos alternativos foram investigados no processo de otimização: i) a máxima produção de um determinado produto de interesse, e ii) a minimização da exergia destruída na unidade de craqueamento catalítico como um todo. O modelo matemático proposto mostrou-se capaz de prever de forma rápida e precisa os perfis de concentrações e temperaturas ao longo de todo o *riser*. Além disso, as frações mássicas calculadas pelo aplicativo na saída do mesmo demonstraram boa concordância com os dados experimentais disponíveis.

ABSTRACT

This work proposes a bi-dimensional mathematical formulation for FCC risers modeling. In an industrial FCC unit, the gasoil, water steam and solid catalyst are injected simultaneously in the riser. However, in the present treatment, the mixture that flows inside the riser is approximated by an equivalent fluid with average properties, assuming that all components are well mixed. Actually, it is a single phase model. The main goal of this simplification is to make possible the creation of a computational code that is, at the same time, fast, simple to solve and capable of being used for the design of new units. The computational code can also be used for transient simulations of the riser, allowing its application to the development of optimized control systems of FCC units, especially risers. The validation of the numerical results of the proposed model was carried out by direct comparison with the experimental data available from a multipurpose unit located at SIX/PETROBRAS in São Mateus do Sul, PR. For this validation, a methodology was developed to adjust constants for the kinetic model. The computational code was used to produce numerical results for the experimental input operational conditions available, determining the adjusted constants of the model in such a way that the outputs produced by the computational code were close to the available experimental data. This was made possible by solving an inverse problem of parameters estimation. With the mathematical model appropriately adjusted and validated, it was developed an optimization study of the FCC unit under analysis. Two alternative objectives were investigated: i) the maximization of the output mass flow rate of a product of interest, and ii) a minimization of the destroyed exergy of the entire conversion unit. The proposed mathematical model is shown to be capable of predicting, in a fast and precise way, the concentration and temperature profiles along the *riser*. It is also shown that the mass fractions calculated by the application at the riser output section are in good agreement with the available experimental data.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	1
1.2. BREVE DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO.....	4
1.3. MOTIVAÇÃO E CONTRIBUIÇÕES	8
1.4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
1.4.1. <i>Fluidodinâmica no interior do riser</i>	11
1.4.2. <i>Riser versus downer</i>	19
1.4.3. <i>Cinética das reações de craqueamento catalítico</i>	20
1.5. ATIVIDADES PRELIMINARES	30
2. MODELO FLUIDODINÂMICO.....	31
2.1. INTRODUÇÃO.....	31
2.2. FORMULAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	32
2.3. ADIMENSIONALIZAÇÃO E CONDIÇÕES DE CONTORNO.....	35
3. MODELO CINÉTICO.....	39
3.1. INTRODUÇÃO.....	39
3.2. MODELO CINÉTICO	40
3.3. ADIMENSIONALIZAÇÃO E APLICAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA O MODELO CINÉTICO	45
4. VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL E SOLUÇÃO DO PROBLEMA INVERSO.....	51
4.1. INTRODUÇÃO.....	51
4.2. GEOMETRIA DO <i>RISER</i> E REFINAMENTO DA MALHA	52
4.3. SOLUÇÃO DO PROBLEMA INVERSO.....	55
4.4. VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	57
4.5. SOLUÇÃO COMPLETA DE UM CASO	64
5. MODELAGEM COM ENTRADA LATERAL.....	73
5.1. INTRODUÇÃO.....	73

5.2. MODELO BIDIMENSIONAL COM ENTRADA LATERAL	73
5.3. CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA O CASO COM ENTRADA LATERAL	76
5.4. RESULTADOS OBTIDOS	79
6. SOLUÇÃO COM O APLICATIVO COMERCIAL CFX.....	88
6.1. INTRODUÇÃO.....	88
6.2. MODELAGEM DA FLUIDODINÂMICA.....	88
6.3. INCLUSÃO DA CINÉTICA DE CRAQUEAMENTO	89
6.4. GERAÇÃO DA MALHA	91
6.5. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS	92
7. OTIMIZAÇÃO.....	99
7.1. INTRODUÇÃO.....	99
7.2. ANÁLISE PARAMÉTRICA E OTIMIZAÇÃO.....	99
7.3. OTIMIZAÇÃO TERMODINÂMICA	107
7.3.1. <i>Cálculo da entropia gerada</i>	107
7.3.2. <i>Análise exergética</i>	113
8. MODELO TRANSIENTE PARA SIMULAÇÃO E CONTROLE.....	122
8.1. INTRODUÇÃO.....	122
8.2. UM MODELO NUMÉRICO SIMPLIFICADO PARA A DETERMINAÇÃO DO CAMPO DE VELOCIDADES EM UMA UNIDADE DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO	123
8.3. TEORIA.....	123
8.4. MÉTODOS NUMÉRICOS	126
8.4.1. <i>Método de elementos finitos</i>	127
8.4.2. <i>Método de diferenças finitas</i>	128
8.4.3. <i>Resultados e discussão</i>	129
8.4.4. <i>Conclusões</i>	133
8.5. EXEMPLO DE ESTUDO DA RESPOSTA DINÂMICA DO MODELO	133
9. APLICATIVO COMPUTACIONAL DESENVOLVIDO.....	136
9.1. INTRODUÇÃO.....	136
9.2. O APLICATIVO	137
9.3. INTERFACE COM O USUÁRIO	139
10. CONCLUSÕES	142
10.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	144
11. REFERÊNCIAS	146
ANEXOS	152
ANEXO 1 POROSIDADE PARA UM ESCOAMENTO MONOFÁSICO	152
ANEXO 2 CÁLCULO DA ENTALPIA DE VAPORIZAÇÃO PARA OS CONDENSADOS.....	154

ANEXO 3	MANUAL RESUMIDO DE UTILIZAÇÃO DO APLICATIVO <i>RISER</i>	157
ANEXO 4	CONFIGURAÇÕES GERAIS DAS SIMULAÇÕES REALIZADAS COM O CFX.....	168
ANEXO 5	PERDA DE CARGA E TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM UMA SUPERFÍCIE INCLINADA COM MOVIMENTO RELATIVO AO FLUXO DE AR E SUJEITO AO EFEITO DE EMPUXO	183
BIOGRAFIA	192

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1.1 – Unidade típica de FCC [65].....	5
Fig. 1.2 – Desenho esquemático de uma unidade típica de FCC [1].....	6
Fig. 1.3 – Modelo de 3 <i>lumps</i>	21
Fig. 1.4 – Modelo de 10 <i>lumps</i> [34].....	23
Fig. 1.5 – Modelo de 4 <i>lumps</i> [7].....	24
Fig. 1.6 – Modelos com 5 <i>lumps</i> : (a) Pitault <i>et al.</i> [60]; (b) Juárez <i>et al.</i> [35]	25
Fig. 1.7 – Modelo de 6 <i>lumps</i> [67].....	26
Fig. 1.8 – Modelo de 12 <i>lumps</i> [53].....	27
Fig. 1.9 – Modelo de 5 <i>lumps</i> [38].....	28
Fig. 2.1 – Geometria do <i>riser</i>	32
Fig. 2.2 – Condições de contorno para o modelo fluidodinâmico.....	38
Fig. 3.1 – Modelo de 6 <i>lumps</i> [67].....	40
Fig. 3.2 – Matriz de constantes cinéticas pré-exponenciais para o modelo de 6 <i>lumps</i>	41
Fig. 3.3 – Condições de contorno para o modelo cinético.....	49
Fig. 3.4 – Influência da condição de contorno no topo de <i>riser</i>	50
Fig. 4.1 – Geometria do <i>riser</i> da planta piloto.....	53
Fig. 4.2 – Regiões de refinamento da malha.....	54
Fig. 4.3 – Constantes de ajuste	58
Fig. 4.4 – Concentrações como função da altura do <i>riser</i> ($T_{\text{reac}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{cat}} = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$)	60
Fig. 4.5 – Concentrações como função da altura do <i>riser</i> ($T_{\text{reac}} = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{cat}} = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$)	60
Fig. 4.6 – Concentrações como função da temperatura de entrada do catalisador ($T_{\text{reac}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 10\text{ m}$).....	61
Fig. 4.7 – Concentrações como função da temperatura de entrada do catalisador ($T_{\text{reac}} = 540\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 10\text{ m}$).....	62
Fig. 4.8 – Concentrações como função da temperatura de reação ($T_{\text{cat}} = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 18\text{ m}$)....	62
Fig. 4.9 – Erro relativo para o <i>lump</i> gasolina.....	63
Fig. 4.10 – Erro relativo para o <i>lump</i> LCO.....	63

Fig. 4.11 – Erro relativo para o <i>lump</i> GLP	64
Fig. 4.12 – Campo bidimensional de velocidades (a esquerda) e malha (a direita)	66
Fig. 4.13 – Perfis de concentração ao longo do <i>riser</i>	67
Fig. 4.14 – Perfis de temperatura ao longo do <i>riser</i>	67
Fig. 4.15 – Campo bidimensional de concentrações: (a) vgo (b) gasolina (c) GLP	69
Fig. 4.16 – Campo bidimensional de concentrações: (a) LCO (b) Gás Combustível (c) Coque..	70
Fig. 4.17 – Perfis radiais de concentração no <i>riser</i> para diferentes razões Z/D	71
Fig. 4.18 – Campo bidimensional de temperaturas (a) fase gasosa (b) fase particulada	72
Fig. 5.1 – <i>Riser</i> com entrada lateral	74
Fig. 5.2 – Região de entrada lateral do <i>riser</i> (a) construção real; (b) modelo	75
Fig. 5.3 – Condições de contorno (a) fluidodinâmica (b) concentrações;	77
Fig. 5.4 – Perfis de concentração ao longo do <i>riser</i> : (a) entrada lateral (b) entrada pela base	81
Fig. 5.5 – Campo bidimensional de concentrações para o <i>lump</i> vgo, para o <i>riser</i> com entrada lateral	82
Fig. 5.6 – Condição de contorno modificada para o modelo cinético: entrada lateral	83
Fig. 5.7 – Perfis de concentração ao longo do <i>riser</i> com a condição de contorno modificada: (a) entrada lateral (b) entrada pela base	83
Fig. 5.8 – Campo bidimensional de concentrações: (a) vgo (b) gasolina (c) GLP para o <i>riser</i> com entrada lateral: condição de contorno para as concentrações modificada	84
Fig. 5.9 – Campo bidimensional de concentrações: (a) LCO (b) Gás Combustível (c) Coque para o <i>riser</i> com entrada lateral: condição de contorno para as concentrações modificada	85
Fig. 5.10 – Perfis radiais de concentração no <i>riser</i> com entrada lateral modificada	86
Fig. 5.11 – Campo bidimensional velocidades na região de entrada lateral	87
Fig. 6.1 – Concentrações em função da altura do <i>riser</i> ($T_{\text{reac}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{cat}} = 680\text{ }^{\circ}\text{C}$)	93
Fig. 6.2 – Concentrações em função da temperatura de entrada do catalisador ($T_{\text{reac}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 10\text{ m}$)	93
Fig. 6.3 – Concentrações em função da temperatura de entrada do catalisador ($T_{\text{reac}} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 18\text{ m}$)	94
Fig. 6.4 – Perfis de concentração ao longo do <i>riser</i> : (a) Modelo proposto (b) CFX	95
Fig. 6.5 – Velocidades médias na seção transversal ao longo <i>riser</i>	96
Fig. 6.6 – Perfis radiais de velocidade na saída do <i>riser</i> : (a) velocidade real (b) velocidade adimensional	97
Fig. 6.7 – Porosidade ao longo do <i>riser</i>	97
Fig. 7.1 - Influência da relação catalisador/gasóleo na conversão de gasóleo	101

Fig. 7.2 - Influência da relação catalisador/gasóleo e do comprimento do <i>riser</i> na conversão: (a) conversão total; (b) gasolina	102
Fig. 7.3 - Influência da relação catalisador/gasóleo e do comprimento do <i>riser</i> na conversão: (a) LCO, (b) GLP, (c) Gás Combustível, (d) coque	103
Fig. 7.4 – Influência da relação catalisador/gasóleo e do comprimento do <i>riser</i> na temperatura de reação	104
Fig. 7.5 – Conversão em vazão mássica de gasolina, LCO e GLP em função da relação catalisador/gasóleo, COR.....	105
Fig. 7.6 – Efeito da variação da vazão mássica de catalisador em \dot{m}_{\max} e COR_{opt}	106
Fig. 7.7 – Curvas de conversão (em vazão mássica) para a gasolina	106
Fig. 7.8 – Calores específicos para cada um dos <i>lumps</i> calculados pela Eq. (7.5)	110
Fig. 7.9 – Volume de controle para o cálculo dos fluxos mássicos de entropia.....	112
Fig. 7.10 – Geração de entropia no <i>riser</i>	114
Fig. 7.11 – Exergia líquida calculada	117
Fig. 7.12 – Contribuições individuais para a exergia total do sistema	118
Fig. 7.13 – Variação da exergia destruída no <i>riser</i> em função de H/D.....	119
Fig. 7.14 – Exergia líquida e COR ótimos.....	120
Fig. 8.1 – Domínio de cálculo e condições de contorno.....	125
Fig. 8.2 – Cálculo das derivadas na região com paredes inclinadas	129
Fig. 8.3 – Campo de velocidades ($Re = 10$; $\alpha = 1.5$) e malha convergida para o método de diferenças finitas	130
Fig. 8.4 – Perfis de velocidade ($Re = 10$ e $\alpha = 1$).....	131
Fig. 8.5 – Perfis de velocidade ($Re = 100$ e $\alpha = 1$).....	131
Fig. 8.6 – Efeito da variação da velocidade de entrada lateral no perfil transiente de velocidades ($Y = 0.27$).....	132
Fig. 8.7 – Efeito da variação da velocidade de entrada lateral no perfil transiente de velocidade ($Y = 0.96$).....	133
Fig. 8.8 – Solução transiente.....	134
Fig. 9.1 – Tela inicial de controle	139
Fig. 9.2 – Edição dos arquivos de entrada de dados	140
Fig. 9.3 – Tela de saída de dados	141
Fig. 9.4 – Saída gráfica dos resultados	141

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Constantes cinéticas para diferentes cargas para o modelo de 3 <i>lumps</i>	22
TABELA 4.1: Análise de refinamento de malha.....	55
TABELA 4.2: Características gerais de operação da unidade durante a otimização do <i>riser</i>	57
TABELA 4.3: Constantes de ajuste calculadas para 9 corridas experimentais selecionadas	58
TABELA 4.4: Condições operacionais para as 18 corridas de validação	59
TABELA 4.5: Características gerais de operação de uma unidade industrial [25]	65
TABELA 5.1: Geometria e condições operacionais para as simulações com entrada lateral	81
TABELA 6.1: Condições operacionais para as simulações com o CFX.....	92
TABELA 7.1: Características gerais de operação da unidade durante a otimização.....	100
TABELA 7.2: Associação dos <i>lumps</i> com seus respectivos hidrocarbonetos de mesma massa molecular	109
TABELA 7.3: Aproximação dos calores específicos de cada um dos <i>lumps</i>	111

LISTA DE SÍMBOLOS

A_{sg}	área superficial específica do sólido com base no volume do reator (m^2/m^3)
\vec{b}	vetor com os dados experimentais conhecidos das variáveis na saída) do <i>riser</i>
C	concentração do <i>lump</i> ($kmol/m^3$)
C_c	concentração de coque (kg_{coque}/kg_{cat})
COR	relação entre as vazões de catalisador e gasóleo (<i>catalyst/oil ratio</i>)
C_p	calor específico a pressão constante ($kJ/kg\ K$)
E	energia de ativação ($kJ/kmol\ K$); Exergia (kJ/kg)
E_{rel}	erro relativo
h_{gs}	coeficiente de troca térmica entre as fases particulada e sólida ($kJ/s\ K$)
K	constante cinética pré-exponencial ($m^3/kg_{cat}\ s$ ou $m_6/kmol\ kg_{cat}\ s$)
K^r	constante cinética de reação ($m^3/kg_{cat}\ s$ ou $m_6/kmol\ kg_{cat}\ s$)
L	Calor latente de vaporização (kJ/kg)
\dot{m}	vazão mássica (kg/s)
M	massa molecular ($kg/kmol$)
n	ordem da reação
N	número de <i>lumps</i>
p	pressão (Pa)
P	pressão adimensional
\vec{q}	vetor com as constantes de ajuste do problema inverso
\dot{Q}	vazão volumétrica (m^3/s)
R	constante universal dos gases perfeitos ($8.3144\ kJ/kg\ K$)

r, z	sistema de coordenadas cilíndricas (m)
R, Z	sistema de coordenadas cilíndricas adimensional
\vec{u}	vetor com as variáveis do modelo matemático
Re	número de Reynolds
s	entropia específica (kJ/kg K ou kJ/kmol K)
\dot{S}_{gen}	entropia gerada (kJ/s K)
t	tempo (s)
T	Temperatura (K)
V_{in}	velocidade média na entrada do <i>riser</i> (m/s)
v_r, v_z	velocidades do escoamento nas direções r e z , respectivamente (m/s)
V_r, V_z	velocidades adimensionais do escoamento nas direções r e z respectivamente
Y	fração mássica

Símbolos gregos

ΔH	entalpias de reação (kJ/kg)
e	porosidade
ϕ	constante de desativação do catalisador
φ	fração volumétrica
μ	viscosidade (Pa s)
θ	temperatura adimensional
ρ	massa específica (kg/m ³)
τ	tempo adimensional
Ω	termo de reação (kmol/m ³ s)

Subscritos

0	estado de referência
ad	adsorção

ave	médio (average)
c	coque
cal	calculado
cat	catalisador
ev	elemento de volume
exp	experimental
gas	fase gasosa
gen	gerado
gs	gas/sólido
i,j	índices de vetores e tensores
in	entrada (<i>input</i>)
liq	liquido
out	saída (<i>output</i>)
p	particulado
prod	produtos da conversão do gasóleo na saída do <i>riser</i>
rel	relativo
reg	regenerado
sat	saturação
st	vapor d'água
v	vapor d'água
vap	vaporização

Sobrescrito

aque	aquecimento
r	reação
in	entrada (<i>input</i>)

n	ordem da reação
reg	regenerador
vap	vaporização
resf	resfriamento

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações iniciais

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC – Fluid Catalytic Cracking) exerce papel vital no refino de petróleo mundialmente, principalmente em países que necessitam refinar petróleo pesado, i. e., um petróleo constituído principalmente por hidrocarbonetos de cadeias longas, portanto, de difícil destilação. Este é um processo chave para a conversão rentável de hidrocarbonetos pesados de petróleo, oriundos normalmente da destilação a vácuo, em produtos nobres de grande valor agregado, como gasolina e GLP, entre outros. Devido ao montante de recursos financeiros envolvidos no processo de FCC, este tem sido, durante as últimas três, décadas objeto de estudo de muitos pesquisadores da indústria do petróleo. Contudo, mesmo com todo o esforço investido, a modelagem de unidades de craqueamento catalítico continua sendo um grande desafio. Uma breve revisão bibliográfica é suficiente para demonstrar que ainda hoje não existe uma concordância comum entre a comunidade científica sobre qual é a formulação matemática mais adequada para a descrição dos diversos fenômenos físicos envolvidos no processo, principalmente no que se refere à fluidodinâmica no interior do *riser*.

Dentre os vários equipamentos que compõem uma unidade conversora de FCC (ver item 1.2) é no *riser* onde realmente ocorrem todas as reações de craqueamento catalítico. Estas reações são responsáveis pela quebra das moléculas de hidrocarbonetos pesados em frações mais leves e de maior valor comercial. O *riser* pode ser descrito como sendo um tubo vertical de grande relação altura/diâmetro (normalmente a altura do *riser* varia entre 30 e 40 vezes o seu diâmetro), por onde passa uma mistura de gasóleo vaporizado, vapor d'água e catalisador sólido. O gasóleo, na fase líquida e aquecido a aproximadamente 250 °C, é misturado com vapor d'água e injetado lateralmente no *riser* através de bicos dispersores que irão pulverizar o gasóleo de tal

forma a facilitar sua vaporização. Ao mesmo tempo, pelo fundo do *riser*, o catalisador é injetado juntamente com um vapor de elevação e esta mistura (catalisador mais vapor) flui pelo *riser* até alcançar o gasóleo, que se vaporiza quase que instantaneamente, dando assim início às reações de craqueamento.

A presente tese concentra-se na modelagem fluidodinâmica e na cinética de craqueamento do *riser* de FCC. Para tanto, foi desenvolvido um modelo matemático no qual o escoamento é tratado como sendo bi-dimensional (em coordenadas cilíndricas), monofásico (gás e particulado deslocam-se sem movimento relativo entre si), com uma cinética de craqueamento de seis *lumps*¹ (grupos), e duas equações de conservação da energia (gás e particulado), para simular o processo de craqueamento catalítico do gasóleo no interior do *riser*. O objetivo principal dessa modelagem, a qual encontra-se com um nível de complexidade intermediário entre os modelos tridimensionais e/ou trifásicos e os simplificados que descrevem o *riser* através de balanços unidimensionais² de quantidade de movimento, massa, energia e espécies químicas, foi o de criar um código que viabilizasse a simulação computacional em regime permanente ou transiente. Desta maneira o aplicativo computacional desenvolvido permite o projeto de *risers*, o controle e otimização do sistema, em tempo realístico para uma análise rápida, suficientemente precisa e com riqueza de detalhes para a tomada de decisões.

Devido a complexidade química do gasóleo e ao elevado número de constituintes, pode-se dizer que é uma tarefa desafiadora descrever a cinética de craqueamento catalítico de frações de petróleo para cada componente (hidrocarboneto) da mistura, assim como o complexo mecanismo de reação envolvido no processo. Contudo, a modelagem deste processo pode ser bem simplificada através do agrupamento de componentes com comportamento físico/químico semelhante em *lumps*. Um dos problemas desta abordagem é que, embora uma boa aproximação do fenômeno possa ser obtida com os modelos cinéticos encontrados na literatura, as constantes cinéticas destes modelos são altamente dependentes das características do gasóleo utilizado para a sua determinação. Em virtude da identificação deste problema, é apresentado neste trabalho uma metodologia para o ajuste de constantes do modelo cinético de tal forma que, com base em um conjunto de dados experimentais obtidos em um planta multipropósito [66], é possível o ajuste de um modelo cinético geral a uma determinada carga específica.

¹ Esses grupos são conhecidos da literatura técnica como *lumps*, e esta será a denominação utilizada a partir deste ponto.

² Estes também podem ser multifásicos, mesmo sendo unidimensionais.

Observa-se na literatura técnica, dentro do conhecimento deste autor, que a otimização termodinâmica, com base na minimização da geração de entropia ainda não foi aplicada para unidades de craqueamento catalítico. Assim, no capítulo 7 é apresentado em detalhes uma proposta de metodologia para a aplicação da segunda Lei da Termodinâmica a *risers* de FCC, visando otimizar o seu desempenho energético.

Como produto final deste trabalho, além do presente documento, foi disponibilizado para emprego acadêmico e industrial, um aplicativo computacional¹. Este produto foi ajustado e validado experimentalmente através de medidas realizadas em uma Unidade Piloto de Craqueamento existente na SIX/PETROBRÁS, em São Mateus do Sul, para ser utilizado como ferramenta de controle, projeto e otimização do processo de craqueamento catalítico que ocorre no interior do *riser*.

Esta tese está organizada da seguinte forma: no capítulo 1 são apresentados uma breve descrição do processo de craqueamento catalítico, as motivações e os objetivos do trabalho e também a revisão bibliográfica. Nos capítulos 2 e 3 são apresentados os modelos matemáticos fluidodinâmico e cinético, respectivamente, utilizados para a modelagem do craqueamento catalítico do gasóleo no interior do *riser*.

O capítulo 4 traz a validação do modelo matemático proposto através da comparação direta com os dados experimentais obtidos em uma planta piloto [66] localizada na unidade da SIX/PETROBRAS em São Mateus do Sul. Também é apresentado neste capítulo um exemplo de simulação realizada para as condições operacionais de uma planta em escala industrial. A seguir, o capítulo 5 traz os estudos realizados com a aplicação do modelo matemático proposto a um caso onde a entrada de gasóleo é realizada lateralmente em uma determinada seção transversal do *riser*, enquanto que o catalisador é injetado pela base do *riser*.

No Capítulo 6 é utilizado um aplicativo comercial (CFX) para a modelagem do *riser* através de um modelo tridimensional bifásico. Neste capítulo é discutida a necessidade da utilização de modelos mais complexos para a determinação dos perfis de concentração no *riser*. Os resultados obtidos com o CFX são comparados com os dados experimentais e com os resultados numéricos obtidos com o modelo matemático apresentado neste trabalho.

Com o modelo matemático desenvolvido nos capítulos 2 e 3 implementado e validado, o aplicativo desenvolvido é então utilizado no capítulo 7 para a otimização de alguns parâmetros de operação do *riser*. Também é proposto neste capítulo uma otimização termodinâmica para a

¹ Ver capítulo 9.

unidade de FCC através da análise exérgica do sistema.

O capítulo 8 apresenta duas modelagens transientes do *riser*. A primeira diz respeito a determinação do campo de velocidades transiente no interior do *riser*, enquanto na segunda modelagem para uma condição de regime permanente do *riser* é induzida uma perturbação no sistema, e feita uma análise do comportamento transiente da unidade.

Finalmente, no capítulo 9, o aplicativo desenvolvido nesta tese, um dos produtos finais de trabalho, é brevemente apresentado.

1.2. Breve descrição do processo de craqueamento catalítico

O refino do petróleo é uma atividade industrial presente em todo o mundo [50], o que proporciona anualmente grandes investimentos na área de desenvolvimento de tecnologia e controle de processos. O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado é utilizado para a produção em larga escala de frações leves de petróleo (gasolina e GLP, entre outros) a partir de componentes pesados oriundos do processo de destilação. A Fig. 1.1 mostra uma unidade de conversão típica de craqueamento catalítico, na qual os principais equipamentos como o *riser*, os ciclones, o retificador (*stripper*) e o regenerador, podem ser observados.

O processo de craqueamento de petróleo surgiu da necessidade de produção de gasolina e outros derivados de petróleo em grandes quantidades e alta qualidade, assim como o aproveitamento de resíduos pesados. Até o início do século, toda a gasolina era obtida através da destilação direta do petróleo. Um compêndio dos eventos mais importantes da evolução do processo de craqueamento catalítico é apresentado pelo FCC Handbook [20], página 4. Santos [65] apresenta uma revisão detalhada sobre a evolução dos modelos de conversores de FCC surgidos desde o início da década de 40. Atualmente, o processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado é largamente difundido em virtude basicamente de três fatores principais:

- 1) devido a capacidade de controle de muitas variáveis de processo como a carga de gásóleo, carga de catalisador, temperaturas de entrada, entre outras, o processo possui uma flexibilidade muito grande com relação ao ajuste da produção às necessidades do mercado consumidor, permitindo que a produção acompanhe às variações de mercado sem que para tanto novos investimentos em equipamentos sejam necessários;

- 2) o processo permite a transformação de frações residuais, com valor comercial quase nulo em produtos nobres como gasolina e GLP, e

- 3) do ponto de vista ambiental, diminui os resíduos depositados no meio ambiente, visto

que os resíduos de outros processos como a desasfaltação a propano, coqueamento, pirólise, entre outros, podem ser utilizados como carga em unidades de craqueamento catalítico.

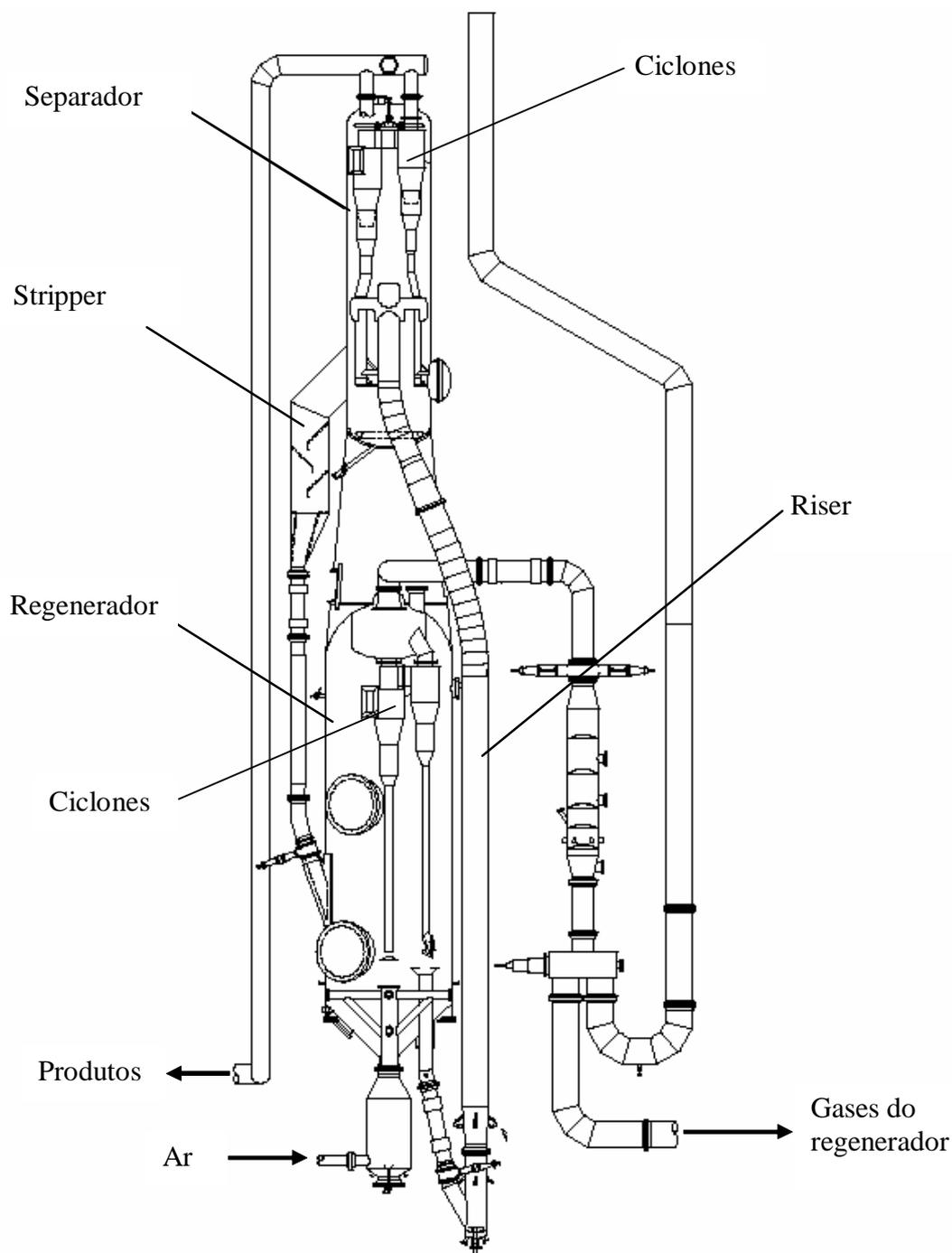


Fig. 1.1 – Unidade típica de FCC [65]

O processo de craqueamento catalítico pode ser dividido em quatro seções: conversão, fracionamento, recuperação de gases e tratamentos, dos quais apenas a conversão é de interesse

deste trabalho. A seção de conversão é composta basicamente pelos seguintes equipamentos: *riser*, vaso de separação, ciclones, retificador e regenerador. Na Fig. 1.2 estes equipamentos são mostrados em um desenho esquemático de uma unidade de craqueamento catalítico.

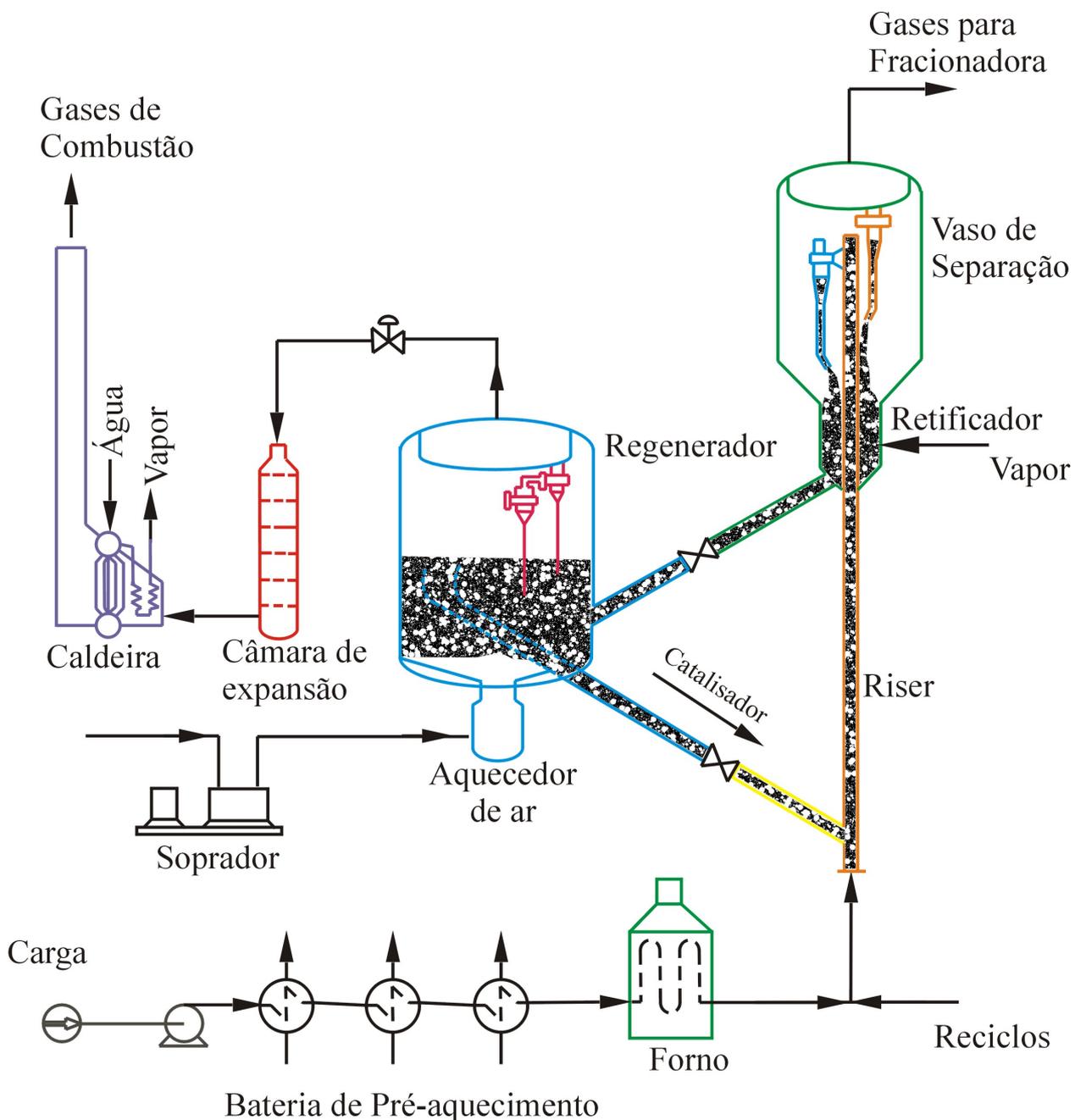


Fig. 1.2 – Desenho esquemático de uma unidade típica de FCC [1]

Este trabalho concentra-se apenas na modelagem matemática da fluidodinâmica e cinética de reação do *riser*. A função do *riser* dentro de uma unidade conversora de FCC é de proporcionar as condições ótimas para que as reações desejáveis de craqueamento ocorram, e ao

mesmo tempo tentando evitar as reações indesejáveis, como a formação de coque, por exemplo.

Durante a passagem do gásóleo misturado com o catalisador pelo *riser*, as moléculas vaporizadas de gásóleo penetram nos poros do catalisador, onde ocorrem efetivamente as reações de craqueamento, enquanto progressivamente o coque formado nas reações vai aderindo à superfície do catalisador. Devido à alta velocidade do escoamento no interior do *riser*, o tempo efetivo de residência é bem pequeno (1-4 segundos em média). Esta é uma variável de controle que pode ser ajustada para garantir a formação dos produtos comercialmente valiosos (gasolina, GLP, entre outros) antes da total desativação do catalisador pela deposição de coque em sua superfície, devido à considerável redução da área disponível para que os hidrocarbonetos reajam.

O **vaso separador** é um espaço físico onde ocorre a separação inercial entre as partículas do catalisador e os gases provenientes do craqueamento. Esta separação é devido à diminuição da velocidade dos vapores em ascensão. Eventualmente, partículas finas de catalisador sobem junto com os vapores de hidrocarbonetos craqueados e precisam ser retiradas através de uma bateria de ciclones que as devolve ao leito do catalisador.

As partículas de catalisador recobertas de coque tendem a descer por efeito da gravidade para o fundo do vaso de separação. Estas partículas, embora já tenham sido separadas dos hidrocarbonetos craqueados, ainda possuem em seus poros vapores de hidrocarbonetos que precisam ser recuperados. Isto é conseguido através de um equipamento chamado de retificador o qual é colocado imediatamente abaixo do vaso separador e por onde o catalisador desce até o regenerador (ver Fig. 1.1). O retificador é constituído de uma série de chicanas por onde passa um fluxo ascendente de vapor d'água em contra-corrente à descida do catalisador, permitindo assim a recuperação de uma quantidade considerável de hidrocarbonetos.

O **regenerador** é o equipamento onde ocorre a queima dos depósitos de carbono alojados na superfície externa e dentro dos poros do catalisador, transformando-os em gases de combustão e reativando o catalisador. A combustão ocorre devido à alta temperatura com que o catalisador entra no regenerador (em torno de 500 °C), a presença do coque em sua superfície e também a grande vazão de ar a alta temperatura injetada pela parte inferior do regenerador. A queima do coque, além de regenerar o catalisador, também libera uma grande quantidade de calor. Esta liberação de calor é devido ao fato das reações de combustão serem bastante exotérmicas.

Essa grande quantidade de energia liberada com a combustão do coque que é transportada junto com o catalisador regenerado até o *riser*, é a maior fonte de calor do processo de craqueamento. Ela contribui para o aquecimento e vaporização da carga, e para suprir as

necessidades térmicas das reações endotérmicas de craqueamento catalítico.

Nos parágrafos anteriores foi dada uma breve descrição do processo de craqueamento catalítico que se concentrou apenas na unidade de conversão de FCC. Uma descrição detalhada de todo o processo pode ser encontrada em Abadie [1] ou em *Fluid Catalytic Cracking Handbook* [20].

1.3. Motivação e contribuições

A complexidade do fenômeno de craqueamento catalítico que ocorre durante o curto período de tempo em que o catalisador e o gasóleo fluem juntos no interior do *riser* é tão grande e sua modelagem inclui tantos fenômenos físicos (fluidodinâmica, transferência de calor e massa, reações químicas, etc) que o problema, mesmo depois de várias décadas de estudos práticos e teóricos ainda hoje intriga e desafia aqueles pesquisadores que tentam entender e/ou explicar toda a sua complexidade. Mesmo com o grande número de teses, artigos e trabalhos publicados a respeito da modelagem matemática de *risers* de FCC, ainda assim existe muito campo para novas abordagens, idéias e propostas de modelagem que possam trazer novas e importantes contribuições para o assunto.

Encontra-se na literatura técnica uma gama de trabalhos sobre a tecnologia de craqueamento catalítico. Entre estes trabalhos, concentrando-se apenas no *riser*, podem ser encontrados desde modelos muito simples que tratam o *riser* como tendo um escoamento do tipo pistão (*plug-flow*) e com um modelo para a cinética de craqueamento bem simplificada, até modelos extremamente complexos onde o escoamento é considerado como sendo tridimensional e algumas vezes até mesmo trifásico, e onde é empregada para a cinética de craqueamento uma formulação bem detalhada (dividindo o gasóleo em um grande número de *lumps*). Os modelos de *riser* mais simplificados são utilizados normalmente em modelagens completas de unidades conversoras de FCC, levando-se em conta não apenas o *riser*, mas também outros equipamentos como, por exemplo, o regenerador. Os modelos simples também são bastante úteis quando o objetivo da simulação é o controle da unidade. Nestes casos é preciso que a cada instante no tempo, obtenha-se rapidamente, através da simulação numérica do problema, uma previsão das condições operacionais das variáveis de saída do equipamento, as quais serão utilizadas como dados de entrada na simulação de outro equipamento, ou mesmo na tomada de decisão para uma ação de controle.

Os modelos mais detalhados são utilizados para projeto ou simplesmente estudo do

fenômeno físico. Estes modelos tentam descrever em detalhes os principais fenômenos físicos envolvidos no processo e muitas vezes as análises são profundamente teóricas, de forma que a sua aplicação direta na indústria do refino de petróleo acaba se tornando um tópico secundário no desenvolvimento do trabalho.

Notou-se porém que entre esses dois tipos de modelagem, seria possível ser feita, por exemplo, a proposição de um modelo de complexidade intermediária, o qual seria uma ferramenta útil tanto para o controle de operação, pois o código computacional poderia ser suficientemente rápido, bem como para projeto, se este mesmo código fosse capaz de descrever com boa precisão os fenômenos físicos e químicos que ocorrem no interior do *riser*. O reconhecimento deste espaço existente entre os modelos complexos e os extremamente simples foi a motivação maior para a elaboração desta tese, bem como a necessidade de uma ferramenta de simulação eficiente e suficientemente precisa para controle e otimização de unidades de FCC.

Ao longo do desenvolvimento das simulações neste trabalho, observou-se que embora seja relativamente grande o número de modelos cinéticos encontrados na literatura, a maioria deles é diretamente dependente do tipo de carregamento para o qual os mesmos foram criados. Esta dependência no tipo de carregamento, e de catalisador, é devida ao fato de que a cinética de craqueamento é determinada com o auxílio de dados experimentais gerados em uma unidade experimental, de tal forma que o tipo de carga e também de catalisador utilizados nos testes irão influenciar diretamente no valor das constantes cinéticas obtidas.

Embora todos esses modelos possam descrever relativamente bem as reações de craqueamento catalítico do gasóleo, um ajuste mais preciso para um determinado tipo de carga (gasóleo) não se mostra possível. Assim, torna-se difícil a otimização das unidades e também a obtenção de bons resultados de simulação quando é desejada uma análise quantitativa das frações leves obtidas na saída do *riser*. Observando isto, foi decidido que junto com a validação do código computacional, ou seja, a comparação entre os resultados experimentais disponíveis [66] e os gerados pelo programa, poderia ser feito também um ajuste das constantes cinéticas do modelo, de tal forma a calibrar o modelo matemático para uma unidade de FCC específica de interesse.

Uma busca por trabalhos semelhantes na literatura mostrou-se uma tarefa bastante árdua, e nenhum trabalho dessa natureza foi encontrado durante esta revisão bibliográfica. Isto motivou ainda mais a idéia de acrescentar ao código uma forma de ajuste de um determinado modelo matemático, não necessariamente o proposto neste trabalho, mas qualquer modelo matemático que descreva o problema. A metodologia mostrada nos capítulos 2 e 3 é relativamente simples e

de fácil implementação computacional, porém mostrou-se satisfatória e bastante promissora. Esta contribuição que surgiu naturalmente durante o desenvolvimento desta tese acabou por se tornar uma das principais contribuições deste trabalho.

Na revisão bibliográfica realizada neste trabalho, não foram encontrados trabalhos na literatura que façam uma análise de segunda lei da termodinâmica para o *riser*. Como a minimização da geração de entropia é uma ferramenta utilizada com sucesso em várias áreas da engenharia térmica [79], é razoável esperar que bons resultados também possam ser obtidos com a aplicação destes conceitos para o *riser* de FCC. A metodologia proposta neste trabalho para o cálculo e análise da geração de entropia, assim como os resultados de otimização com base na geração de entropia (ou análise exergética) são apresentados em detalhes no capítulo 7. Espera-se que a introdução de uma metodologia para a otimização exergética do processo de craqueamento catalítico venha a contribuir para o avanço do estado da arte no assunto.

1.4. Revisão bibliográfica

Devido à importância das unidades de FCC na indústria do petróleo, as quais movimentam anualmente um grande aporte financeiro em todo o mundo, existe grande interesse por parte das companhias petrolíferas em desenvolver novas tecnologias que melhorem as taxas de obtenção de produtos nobres como gasolina e óleo diesel, bem como a qualidade destes produtos. Em virtude disto, há várias décadas é possível encontrar uma grande quantidade de trabalhos relacionados com unidades de craqueamento catalítico de petróleo. Estes trabalhos podem ser divididos em dois grandes grupos de interesse para este trabalho: o primeiro concentra-se no estudo da fluidodinâmica, enquanto que o segundo trabalha com a parte das reações químicas de craqueamento do gásóleo e regeneração do catalisador.

Esta revisão bibliográfica concentra-se apenas em trabalhos relacionados com o *riser*, porém mesmo analisando individualmente o *riser*, a divisão acima mencionada continua sendo válida. Nos parágrafos que se seguem, para cada um destes dois grupos mencionados será desenvolvida uma revisão bibliográfica sucinta, porém suficiente, para dar uma idéia clara do desenvolvimento da tecnologia de craqueamento catalítico, desde os seus primórdios em torno do final da década de 50 e início da década de 60, chegando até o estado da arte atual em tecnologia de FCC. Como cada um dos grupos, fluidodinâmica e cinética das reações, será discutido separadamente, alguns trabalhos que abordam os dois temas serão eventualmente citados mais de uma vez.

1.4.1. Fluidodinâmica no interior do *riser*

Como já foi mencionado anteriormente, o *riser* é o local em que ocorrem efetivamente todas as reações de craqueamento catalítico responsáveis pela conversão de frações pesadas de petróleo em produtos de menor peso molecular. Lateralmente, na parte inferior do *riser*, entra um fluxo líquido de gasóleo aquecido a aproximadamente 250 °C que flui através de uma bateria de bicos dispersores e é posto em contato com o catalisador aquecido (a uma temperatura de aproximadamente 700 °C) proveniente do regenerador e quase que instantaneamente a carga de gasóleo é vaporizada. Esta zona de entrada é caracterizada pela presença de turbulência e grandes gradientes de concentrações e temperatura.

Esse fenômeno tridimensional e trifásico que ocorre na região de entrada do gasóleo é importante para a conversão do gasóleo, porém ocorre apenas nos primeiros metros da entrada do *riser* e demora normalmente em torno de 0.1s para ocorrer, o que representa aproximadamente 3% do tempo total em que a mistura permanece no interior do *riser* [2]. Se considerarmos que esta suposição seja verdadeira, é fácil entender porque muitos dos modelos de *riser* encontrados na literatura baseiam suas análises em balanços unidimensionais de massa, energia e espécies químicas [2, 3, 7, 72]. Na verdade, Theologes e Markatos [74] desenvolveram um modelo tridimensional e bifásico para o estudo do escoamento e transferência de calor no interior de um *riser* de FCC, porém ao final do trabalho, os autores concluem que o desempenho global do *riser* pode ser estimada satisfatoriamente através de um modelo unidimensional.

A seguir, os diversos tipos de modelagem encontrados na literatura são discutidos. Para tanto será utilizada a classificação utilizada por Martignoni [44], que divide os modelos de *risers* em três tipos.

Modelos unidimensionais

O primeiro tipo de modelos para *riser* de FCC é o já citado modelo unidimensional. Esses modelos são normalmente fáceis de formular e resolver. Eles são mais apropriados para as situações em que se está interessado em explorar as melhores condições operacionais da unidade, criar ou testar um modelo cinético, ou quando a simulação não se baseia apenas no *riser*, mas inclui outros equipamentos da unidade de conversão de FCC.

Os modelos unidimensionais podem ser ainda subdivididos em dois tipos: o modelo mais simples é o monofásico, onde tanto o gasóleo como o catalisador estão se movendo a mesma velocidade. Nestes modelos considera-se que o gasóleo e o catalisador formam uma mistura homogênea que se move dentro do *riser* com um escoamento do tipo *plug-flow*, ou seja, com

velocidade média na seção transversal do *riser*. É também normalmente considerado nesses modelos que o gásóleo entra no *riser* já totalmente vaporizado. Um exemplo deste tipo de modelo é o de Ali e Rohani [2] que utiliza um modelo unidimensional monofásico para o *riser*, juntamente com um modelo de duas fases (bolha e emulsão) para o regenerador e descreve as interações dinâmicas que ocorrem entre estes dois equipamentos. Uma série de estudos foi realizada sobre o efeito das mudanças de algumas variáveis do processo, como a taxa de circulação do catalisador e a vazão mássica de gásóleo. As respostas dinâmicas obtidas mostraram que o sistema é fortemente influenciado pela taxa de circulação do catalisador na unidade. Preocupados agora mais com aplicações voltadas para o controle da unidade, Ali *et al.* [3] acrescentam ao modelo anterior uma formulação que inclui o vaso separador, e utilizam o novo modelo criado para determinar as interações entre estes três equipamentos.

Interessado no estudo da formação de coque durante o craqueamento catalítico de gásóleo, ou seja, o foco do trabalho não era a fluidodinâmica do processo, Cerqueira *et al.* [8, 9] também se utilizam de um modelo unidimensional monofásico para estudar três diferentes funções de desativação do catalisador.

Um outro exemplo de aplicação dos modelos unidimensionais monofásicos é o trabalho de Blassetti e Lasa [7], que utiliza um modelo monofásico nos estudos realizados em uma planta piloto denominada de *Multicrackex*.

Os modelos unidimensionais heterogêneos consideram velocidades diferentes para o gás e o particulado, resultando em tempos de residência diferentes para o gásóleo e o catalisador no interior do *riser*. Diferentemente dos modelos unidimensionais monofásicos que consideravam o escoamento como sendo do tipo *plug-flow*, nos modelos heterogêneos faz-se necessário a inclusão de duas equações de conservação da quantidade de movimento: uma para o gás e outra para o particulado. Estas duas novas equações introduzidas no modelo trazem uma melhoria do ponto de vista fenomenológico, visto que a aproximação de que gás e particulado estão se movendo a mesma velocidade não é mais necessária.

O custo associado a essa melhoria em relação aos modelos monofásicos é que além de duas novas equações diferenciais não lineares serem acrescentadas ao modelo, agora o gradiente de pressões também precisa ser determinado. Do ponto de vista de solução numérica, é preciso ser destacado que a cada nova equação diferencial acrescentada ao modelo, maior será o esforço computacional para resolver o sistema de equações diferenciais resultantes, principalmente se estas novas equações apresentarem não linearidades que desestabilizem o processo de solução do problema. Provavelmente dificuldades com a convergência da solução poderão ser encontradas.

O modelo dinâmico detalhado de uma unidade típica de FCC proposto por Han e Chung [29] utiliza um modelo unidimensional bifásico (heterogêneo) para o *riser*. Como vários equipamentos da unidade são analisados simultaneamente, é necessário que o modelo de cada equipamento isolado seja simples, de preferência sem equações diferenciais parciais a serem resolvidas. O modelo unidimensional heterogêneo adequa-se perfeitamente a esta necessidade.

Outro trabalho que utiliza um modelo unidimensional heterogêneo é o de Martignoni e Lasa [45], que apresenta uma formulação para descrever a importância da adsorção de hidrocarbonetos no processo de craqueamento catalítico em *risers* de FCC. Os resultados obtidos nesse trabalho mostraram que tanto a fluidodinâmica quanto as reações cinéticas são fortemente influenciadas pelo fenômeno de adsorção.

Pode ser enquadrado nesse tipo de modelo, os trabalhos de Gupta e Rao [27, 28], onde um modelo unidimensional trifásico é proposto. Nestes trabalhos, o *riser* é dividido axialmente em uma série de elementos¹, e balanços de massa e energia são realizados para cada uma das fases em cada um destes elementos. É considerada a coexistência das três fases simultaneamente em cada elemento, que interagem entre si através da troca de massa e energia. Em ambos os trabalhos, o efeito da atomização do gásóleo na conversão final é estudada, e os resultados apresentados por Gupta e Rao [28] mostraram que a conversão em gasolina e gases leves ($C_1 - C_4$) aumenta com a diminuição do tamanho com que a gota de gásóleo é injetada no *riser*.

Modelos semi-empíricos

Os modelos semi-empíricos são aqueles onde a velocidade terminal e a concentração das partículas são determinadas empiricamente. Esses modelos são normalmente descritos como *core-annulus models*, pois dividem o escoamento em duas regiões: uma central (*core*) e uma próxima às paredes (*annulus*). Na zona central, o gás flui a uma alta velocidade e transporta durante o trajeto o sólido diluído [4, 64]. A segunda região é uma “coroa” periférica, onde uma porção concentrada de sólido está descendo junto a parede e onde a velocidade do gás aproxima-se de zero. Esses modelos são adequados para descrever de uma maneira simples as características hidrodinâmicas do escoamento no interior *riser*, porém de acordo com Derouin *et al.* [15], são menos adequados para os casos em que reações químicas estão ocorrendo, uma vez que de acordo com esse modelo *core-annulus*, o gás estagnado junto a parede se mantém em contato com o sólido concentrado. Esse aspecto não está de acordo com o fenômeno físico, onde

¹ *Compartments*, seguindo o autor.

o transporte de massa entre a região próxima a parede e o centro do *riser* é garantido pela recirculação do catalisador (*backmixing*), tornando assim necessário que correlações para o transporte de massa entre as duas regiões do escoamento (central e próxima a parede) sejam adicionadas ao modelo [62,64].

Uma importante variável que precisa ser correlacionada nesse tipo de modelo é o fator de arrasto. Este parâmetro estabelece uma razão entre as velocidades do gás e do sólido. Segundo Patience *et al.* [58], uma análise dos dados experimentais disponíveis na literatura leva a concluir que para escoamentos plenamente desenvolvidos, o fator de arrasto foi observado como aproximadamente igual a 2, para *risers* com velocidades superficiais do gás maiores do que 6 m/s. No entanto uma expressão mais precisa para a determinação dessa relação faz-se necessária para outros casos. Patience *et al.* [58] propõe uma expressão empírica para o fator de arrasto em função do número de Froude¹. Alternativamente, Derouin *et al* [15] relacionam o fator de arrasto com a vazão mássica de sólido, a velocidade do gás e a concentração dos sólidos.

Esses modelos possuem a limitação de não poder descrever condições operacionais muito diferentes daquelas para as quais os parâmetros operacionais foram estimados. Contudo, normalmente possuem uma formulação simples e de fácil solução numérica.

Modelos fenomenológicos

Atualmente se acredita que a fluidodinâmica dentro do *riser* influi diretamente nas taxas de reações, principalmente quando a região de entrada é levada em consideração. Naturalmente, modelos fluidodinâmicos bastante complexos começaram a ser criados, surgindo modelos bidimensionais e tridimensionais, onde o escoamento é considerado como sendo bifásico (gasóleo/catalisador) ou, como em alguns trabalhos mais recentes [10, 25], trifásico (gasóleo/catalisador/gotas de gasóleo).

Esses modelos fenomenológicos sofisticados, tentam diminuir ao máximo as simplificações feitas com relação ao modelo físico real, procurando desta forma modelar da forma mais precisa possível todos os fenômenos físicos conhecidos, ou pelo menos todos aqueles que atuam de forma significativa no modelo.

Como o *riser* apresenta uma simetria circunferencial, era de se esperar que considerar uma geometria bidimensional em coordenadas cilíndricas seria a melhor forma de tratar o problema, porém devido a fatores como a turbulência, a qual é um fenômeno sabidamente

¹ $Fr = U_g / (gD)^{0.5}$.

tridimensional, e também ao fato de que soluções recentes [50, 73] têm observado um transporte radial de massa ao longo do *riser*, muitos dos modelos desse tipo tratam o problema na sua forma mais geral, ou seja, com uma geometria tridimensional [24, 25, 74].

O real entendimento do escoamento turbulento no interior do *riser* de FCC só foi realmente conhecido após o advento de técnicas modernas para a medição da velocidade e concentrações de catalisador dentro do *riser* [40, 46, 47, 48, 55 e 56]. Essas técnicas permitem a medição dos perfis de velocidade da partícula com grande precisão, mostrando, por exemplo, o escorregamento do catalisador pelas paredes do *riser*. Pode ser mostrado, por exemplo, que o perfil de velocidades no interior do *riser* é dependente da geometria, diâmetro da partícula, velocidade média do gás e vazão de catalisador, entre outras. Pärssinen e Zhu [55] estudaram o movimento das partículas de catalisador em um *riser* a frio. Nos resultados obtidos por esses autores pode ser observado que o perfil de velocidade das partículas sólidas é altamente dependente da velocidade média do gás, U_g , e da vazão de sólidos G_s .

Os resultados de Pärssinen e Zhu [55] mostram também que o efeito de escorregamento das partículas sólidas na parede do *riser* ocorre apenas em certas condições de operação, ou seja, é função da relação gás/sólido no interior do *riser*. Quando os fluxos de gás e sólido são altos este efeito de escorregamento de sólido na parede é bastante minimizado.

O avanço das técnicas de medição experimental dos perfis de velocidade, assim como do fluxo das partículas permitiu também a análise e o melhor entendimento da influência das propriedades da partícula (tamanho, massa específica e esfericidade) na distribuição lateral de sólidos ao longo do *riser*. Reconhecendo que esse conhecimento é extremamente valioso no estudo dos mecanismos de mistura e fluidodinâmica de sistemas multifásicos (gás-sólido), Du e Wei [18] apresentam um estudo da influência das propriedades da partícula na dispersão lateral do sólido em um *riser* de FCC. Com base nos resultados experimentais obtidos, foi criado um modelo matemático bidimensional para quantificar a dispersão lateral das partículas ao longo do *riser*. A dispersão das partículas é caracterizada através de dois coeficientes de dispersão: um radial (lateral) e outro axial.

O estudo de Du e Wei [18] mostrou que o coeficiente de dispersão radial diminui com o aumento da massa específica da partícula e da concentração de sólido, e aumenta com o aumento da esfericidade da partícula e da velocidade superficial do gás. Também foi observado que existe um único tamanho de partícula no qual o coeficiente de dispersão radial atinge um valor máximo. Além disso, foi desenvolvida uma correlação empírica para a determinação do coeficiente de dispersão radial.

Um dos trabalhos que apresenta um modelo tridimensional bifásico sobre a fluidodinâmica de *riser* de FCC é o apresentado por Gao *et al.* [24]. Neste, o *riser* é modelado como um sistema bifásico onde são escritas as equações para a conservação da quantidade de movimento, massa e energia na sua forma tridimensional para cada uma das fases (gás e particulado). O equacionamento apresenta uma formulação do tipo k- ϵ [63] modificada para a modelagem da turbulência em um sistema bifásico. Este novo modelo de turbulência é chamado por Gao *et al.* [24] de k- ϵ - k_p , no qual o modelo para turbulência k- ϵ é corrigido para incluir a influência da alta concentração de catalisador que ocorre em um *riser* de FCC. Para descrever essa turbulência devido às partículas de catalisador, é utilizada uma equação de transporte para a energia cinética turbulenta da partícula, denominada de k_p . Esse trabalho é interessante porque apresenta perfis de velocidades tridimensionais tanto para a partícula (catalisador) quanto para o gás, e simula também a região de entrada lateral do gasóleo, além de captar o escorregamento do catalisador junto à parede do *riser*. Na verdade esse trabalho¹ é um dos poucos encontrados durante esta revisão bibliográfica que simulam numericamente a região de entrada lateral de gasóleo. Mesmo experimentalmente a região de entrada lateral normalmente não é abordada. Um trabalho interessante que traz um estudo experimental da região de entrada lateral de gasóleo através de bicos injetores é o de Fan *et al.* [19]. Baseado nas características do escoamento bifásico (gás-sólido) observadas em seus experimentos, Fan *et al.* [19], dividiram a zona de injeção (entrada) lateral em quatro sub-zonas e cada uma destas sub-zonas foi ainda dividida em duas ou três regiões na direção radial. A caracterização do escoamento nessa região foi conseguida através da introdução de três novos parâmetros de análise². Em sua análise Fan *et al.* [19] sugerem que o desencontro observado entre o jato de catalisador e o jato de gasóleo na região de entrada lateral é a principal razão para o contato não uniforme entre o gasóleo e catalisador nesta região.

Mais recentemente, o mesmo grupo de pesquisadores de Gao *et al.* [25] deu seqüência ao trabalho anterior acrescentando ao modelo os efeitos da vaporização do gasóleo ao ser injetado no *riser*. Novamente, seguindo a mesma metodologia do trabalho anterior, as equações de conservação para a quantidade de movimento, massa e energia, são agora escritas para cada uma das três fases (partícula, gás e gotas de gasóleo). Os resultados apresentados no artigo parecem

¹ Este trabalho continua em um outro artigo (Gao *et al.* [25]) onde é acrescentado ao modelo uma terceira fase: gotas de gasóleo.

² Os três parâmetros são a razão de mistura a retaguarda, a autoconcentração do jato e a autovelocidade do jato (*backmixing ratio*, *jet eigenconcentratio*, e *jet eigenvelocity*).

conseguir prever com grande exatidão os fenômenos que ocorrem no interior do *riser*, porém nenhuma menção é feita a respeito do esforço computacional para resolver esse complexo sistema de equações diferenciais parciais.

Outro trabalho que trata o escoamento no interior do *riser* na sua forma mais completa (tridimensional e trifásico) é o de Chang and Zhou [10]. Neste são consideradas três fases distintas para o escoamento (gás, líquido e sólido) e é incluído um modelo para a vaporização do jato de gás-óleo que entra no *riser* para representar a dispersão das gotas durante o processo de vaporização, um modelo para a interação entre as partículas de tal forma a possibilitar uma determinação mais realística da distribuição de catalisador ao longo do leito, e também um modelo de transferência de calor entre as fases possibilitando a correta quantificação das taxas de transferência de calor entre as três fases. Segundo os autores, existe uma tendência atual a se procurar diminuir ao máximo os tempos de residência dentro *riser*, aumentando assim a capacidade de produção da unidade. Esse modelo, assim como o de Gao *et al* [25], também considera a entrada lateral de gás-óleo no *riser*.

Uma das aproximações normalmente feitas para a modelagem do escoamento bifásico em FCC é considerar a fase particulada como sendo uma fase contínua, da mesma forma que é feito para a fase gasosa. Ao ser feito isto, o efeito médio de choque entre as partículas do sólido é totalmente desconsiderado, e o particulado é admitido como sendo um segundo fluido na mistura. Mesmo em sistemas diluídos, onde a fração volumétrica do particulado é muito pequena (quase desprezível) em comparação com a vazão volumétrica do gás, é necessário lembrar que junto a parede, o efeito de colisão das partículas de catalisador com as paredes do *riser* é importante. Este efeito é percebido quando é observado que o perfil de velocidade do particulado junto a parede é negativo, ou seja, existe um escorregamento do sólido nesta região do escoamento.

Existe, porém uma outra linha de pesquisa importante que utiliza a teoria cinética granular para descrever o comportamento das partículas sólidas no interior do *riser*. Nesses trabalhos, o escoamento do fluido (gás) é descrito com as equações de conservação de quantidade de movimento e massa para um meio contínuo, enquanto que a teoria cinética dos gases é utilizada para descrever algumas características importantes na modelagem do escoamento do sólido. Uma das características mais importantes do modelo cinético é o fato de que este método fornece correlações para a pressão do sólido e também para a viscosidade entre as fases.

Um trabalho que utiliza a teoria cinética e compara o desempenho de cada uma das duas abordagens acima mencionadas (fases contínuas e teoria cinética) é o de Tsuji *et al*. [75]. Neste,

a teoria cinética dos gases é utilizada para prever a probabilidade dos choques entre as moléculas, enquanto que a trajetória das partículas é obtida com o auxílio das leis da mecânica Newtoniana e do método de Monte Carlo. A premissa de comparar os resultados obtidos com a aplicação da teoria cinética e o modelo bifásico apresentado por Tsuo e Gidaspow [76] é bastante interessante, porém o fato do modelo de Tsuji *et al.* [75] considerar o escoamento não viscoso prejudica as comparações feitas. De qualquer forma, o trabalho contribui pela sua descrição detalhada do método utilizado.

Nieuwland *et al.* [51] apresentam um modelo bifásico e bidimensional onde são escritas equações de conservação da quantidade de movimento tanto para o gás como para o sólido. A teoria cinética dos gases aplicada a escoamentos granulares (KTGF - Kinetic Theory of Granular Flow) é utilizada para a determinação de expressões analíticas para o tensor de tensões viscosas e a pressão da fase sólida, completando assim o equacionamento. Neri e Gidaspow [50] utilizam uma formulação semelhante e estudam o transporte radial e axial das partículas sólidas no interior de um *riser* de FCC.

Os detalhes dessa formulação de Neri e Gidaspow [50] não serão aqui apresentados, porém esse trabalho apresenta um resultado que vale a pena ser discutido. Como o *riser* é, de forma simplificada, um duto vertical longo, é razoável adotar na discretização da geometria um sistema de coordenadas cilíndricas bidimensional. Néri e Gidaspow [50], resolvem duas vezes o mesmo problema: a primeira em coordenadas cilíndricas considerando uma condição de contorno de Neumann (derivada nula, no caso, devido a simetria do problema) no centro do *riser* e a segunda em coordenadas cartesianas, a qual é resolvida para todo o domínio sem considerar a simetria do *riser*.

A solução em coordenadas cartesianas mostra que a transferência radial de partículas (horizontal no sistema cartesiano) de um lado para o outro dentro do *riser*, não respeita a condição de simetria, provavelmente devido a turbulência e ao efeito de colisão entre as partículas sólidas de catalisador. Esta assimetria não pode ser captada em uma discretização bidimensional em coordenadas cilíndricas, ou seja, em coordenadas cilíndricas, este efeito de transporte radial de massa que ocorre no interior do *riser* só poderá ser captado se uma discretização tridimensional for utilizada.

Em um trabalho mais recente, Huillin *et al.* [33] em co-autoria com Gidaspow, também se utilizam da teoria de fases contínuas¹, onde o gás e o particulado são considerados fases

¹ *interpenetrating continua for multiphase mixtures.*

distintas coexistido em um mesmo volume de controle, para simular o escoamento bifásico (gás-particulado) no interior do *riser*. Semelhante ao trabalho anterior de Neri e Gidaspow [50] a teoria cinética é utilizada para a determinação da viscosidade e a pressão do sólido, considerando para tanto as flutuações aleatórias da velocidade do sólido e sua variação ocasionada pelas colisões entre as partículas. O efeito das condições iniciais, condições de contorno na entrada do *riser*, do diâmetro e da inclinação do *riser* são analisados. Interessante destacar neste trabalho é a simulação numericamente realizada de uma possível inclinação no *riser* (2 graus), simulando provavelmente um problema construtivo, e que acabou por prever uma inesperada distorção na concentração de sólidos e nos fluxos verticais. Contudo, segundo os autores, em virtude do fato de o modelo de simulação ser bidimensional, estes resultados não são conclusivos, e ressaltam a necessidade de uma versão tridimensional para o modelo.

Além desse, muitos outros trabalhos podem ser encontrados na literatura que tratam da fluidodinâmica no interior de *risers* de FCC. Esta revisão procurou abranger a maior parte possível dos modelos disponíveis, bem com apresentar os trabalhos mais recentes e importantes encontrados. Nos parágrafos seguintes a revisão bibliográfica continua com uma breve discussão sobre um outro tipo de reator de craqueamento catalítico, o *downer*, e em seguida com os trabalhos que abordam a parte da cinética das reações de craqueamento.

1.4.2. Riser versus *downer*

Mesmo não sendo objeto de estudo deste trabalho, é importante fazer uma breve discussão a respeito do equipamento conhecido como *downer*. O *downer* é na verdade (de forma bem simplista) um *riser* invertido, no qual ao invés de se forçar um fluxo ascendente de gás-óleo mais catalisador pelo interior de um tubo, esta mistura é injetada pela parte superior do *downer* caracterizando-se assim um escoamento para baixo do tipo *downflow*. O estudo de *downers* para aplicações em leitos fluidizados bifásicos é uma tecnologia relativamente nova e segundo alguns autores [12, 39, 41, 81] tem mostrado algumas vantagens em relação ao *riser*. Dentre as principais vantagens dos *downers* pode ser destacado o bom contato gás-sólido, a inexistência do fenômeno de *backmixing*¹ que ocorre no *riser*, pequenos tempos de contato e tempos residência mais uniformes em comparação com os usuais *risers*.

Em contrapartida às vantagens apresentadas acima, o *downer* possui uma importante limitação em relação aos *risers*: apenas baixas concentrações volumétricas de sólidos são

¹ Refere-se ao efeito de mistura ocasionado pelo retorno de catalisador na região junto a parede do *riser*.

conseguidas no leito. Este é um problema sério em aplicações de FCC, uma vez que são desejadas altas relações catalisador/gasóleo para que as reações de craqueamento catalítico possam ocorrer mais rapidamente. Este problema é abordado no trabalho de Liu *et al.* [41] onde é proposto um sistema de alimentação para o *downer* onde possam ser obtidas maiores concentrações volumétricas de sólidos ao longo do leito. Liu *et al.* observaram que, sob condições operacionais semelhantes, partículas menores e/ou mais leves produzem fluxos de sólidos mais densos.

Zhang e Zhu [81] estudaram a fluidodinâmica do escoamento bifásico (gás-sólido) através da medição da distribuição radial da velocidade local das partículas sólidas ao longo do *downer*. Como resultados, Zhang e Zhu [81] mostraram que a distribuição radial da velocidade das partículas, assim como o fluxo de sólido é muito mais uniforme em um *downer* do que no *riser*.

Deng *et al.* [14] realizam uma comparação direta entre o *riser* e o *downer*. Com um modelo semi-empírico, onde são utilizadas correlações empíricas para as distribuições radiais de velocidade (partícula e gás) e também para a concentração de sólidos no leito, Deng *et al.* [14] faz um estudo comparando os perfis radiais de velocidades (particulado e gás) e concentrações de cada um dos componentes de um modelo cinético com quatro *lumps* (gasóleo, gasolina, gases leves e coque) ao longo de várias seções transversais do *riser* e do *downer*. Foi observado que, assim como os perfis radiais de velocidade, também os perfis radiais de concentrações são mais uniformes no *downer* do que no *riser* e como consequência disto a conversão de gasolina obtida nas simulações de Deng *et al.* [14] mostrou-se 5.5% maior no *downer* do que no *riser*.

Com base nos resultados que vem sendo obtidos recentemente a respeito das vantagens do *downer* em relação ao *riser*, provavelmente dentro de pouco tempo o *downer* estará disputando espaço com o *riser* em muitas refinarias de petróleo pelo mundo. Contudo somente haverá certeza sobre as vantagens apresentadas pelo *downer* depois que este for utilizado em larga escala, quando poderá então ser feito um comparativo direto com o *riser*, não apenas em nível de conversão e produção de produtos de interesse, mas também com respeito à construção e operação em fluxo contínuo desse equipamento.

1.4.3. Cinética das reações de craqueamento catalítico

É sabido que o gasóleo é uma mistura de um número muito grande de hidrocarbonetos pesados os quais quando têm suas ligações quebradas dão origem aos produtos nobres de

interesse da indústria do petróleo. Criar modelos cinéticos para descrever todas as reações possíveis não era no início da década de 60, e continua não sendo nos dias atuais, possível de ser concebido. Uma saída elegante e muito eficiente, a qual continua sendo largamente utilizada, é a de ao invés de considerar todos os hidrocarbonetos existentes, junto com todas as reações químicas possíveis de ocorrerem, reunir elementos químicos (hidrocarbonetos) com propriedades e comportamento semelhantes em grupos, e então criar modelos cinéticos com base nestes grupos previamente estabelecidos, os quais são denominados de *lumps*.

É de interesse para este trabalho apenas conhecer os diversos modelos para a cinética de craqueamento catalítico do gasóleo disponíveis na literatura, as vantagens de cada modelo, suas aplicações e limitações. Não é discutido em momento algum o mérito de como estes modelos foram elaborados e/ou quais os princípios fundamentais para a criação dos mesmos.

Os primórdios da aplicação de modelos cinéticos em processos industriais de craqueamento catalítico encontrados na literatura datam do início da década de 50, porém esta revisão se restringe apenas a modelos onde o conceito de *lumps* já havia sido introduzido. Na verdade, conceitualmente, desde o início dos estudos da cinética de reações com multicomponentes, sempre se utilizou o artifício de avaliar propriedades médias, tratando misturas multicomponentes como misturas mais simples com poucos, ou até mesmo um único componente. Uma excelente discussão sobre trabalhos anteriores à década de 80 sobre o desenvolvimento e aplicações industriais de modelos cinéticos para o craqueamento catalítico de petróleo, bem como o desenvolvimento dos modelos com *lumps*, é apresentada por Weekman [79].

O modelo mais antigo encontrado durante esta revisão bibliográfica foi o desenvolvido por Weekman em 1968 [78] e Weekman e Nace em 1970 [80]. Nesse modelo, representado esquematicamente na Fig. 1.3, toda a complexidade da cinética envolvida no craqueamento catalítico de gasóleo é representada simplificada através da cinética de reação de apenas três *lumps*.

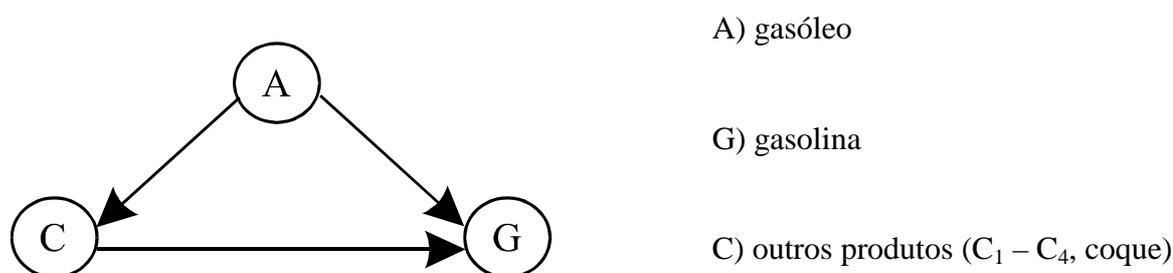


Fig. 1.3 – Modelo de 3 *lumps*

Como a composição do gasóleo pode variar dependendo do tipo de petróleo utilizado, foi necessário estimar constantes de reação para cada carga. A TABELA 1.1 mostra a dependência das constantes de reação com relação ao tipo de carregamento do *riser*. Outras constantes para diversos outros carregamentos podem ser verificadas em Nace *et al.* [49].

TABELA 1.1: Constantes cinéticas para diferentes cargas para o modelo de 3 *lumps*

Carga Percentual em peso			Constantes de reação obtidas a 755 K (h ⁻¹)		
Parafínicos	Naftênicos	Aromáticos	$k_o = k_1 + k_3$	k_1	k_2
46,6	35,1	18,6	34,0	28,0	1,86
31,3	30,4	38,3	22,1	17,6	1,48
17,7	26,2	56,1	15,5	12,6	2,66
11,0	14,2	74,8	12,3	9,3	2,28

Da TABELA 1.1 observa-se claramente que o principal problema do modelo de três *lumps* é a necessidade de se estimar constantes de reação para cada tipo de carregamento. Uma forma de minimizar este problema é a criação de modelos cinéticos mais complexos onde a carga é composta por mais de um *lump*. Um dos primeiros modelos deste tipo é o apresentado por Jacobi *et al.* [34] o qual é um modelo mais elaborado com 10 *lumps* (Fig. 1.4). Esse modelo é na verdade uma expansão do modelo de 3 *lumps*. Nesse modelo, o gasóleo não é mais considerado como um único *lump*, e sim constituído por 4 *lumps*. Isto permite que a caracterização das cargas de entrada no *riser* possa ser variada com base na fração molar de cada *lump* e não mais através da determinação de novas constantes cinéticas para cada tipo de carga. Por outro lado, Weekman [79] (página 25) ressalta que este modelo está suscetível à mudança de catalisador, ou seja, as constantes cinéticas não são funções da carga, porém são funções do tipo de catalisador.

Após estes modelos, por assim dizer pioneiros, que apresentam as primeiras propostas para a modelagem cinética do craqueamento catalítico do gasóleo, muitos outros modelos foram apresentados. Martignoni [44] apresenta uma revisão bem detalhada abordando uma série de modelos cinéticos para o processo de craqueamento catalítico. Nesse trabalho, modelos de 3, 4, 5 e 10 *lumps* são discutidos de forma relativamente detalhada. O leitor interessado em aprofundar seus conhecimentos em aspectos como a formação dos *lumps* e/ou as reações químicas envolvidas, irá encontrar uma boa referência no trabalho de Martignoni [44] que discute de forma mais detalhada a formação e a composição de diversos modelos cinéticos.

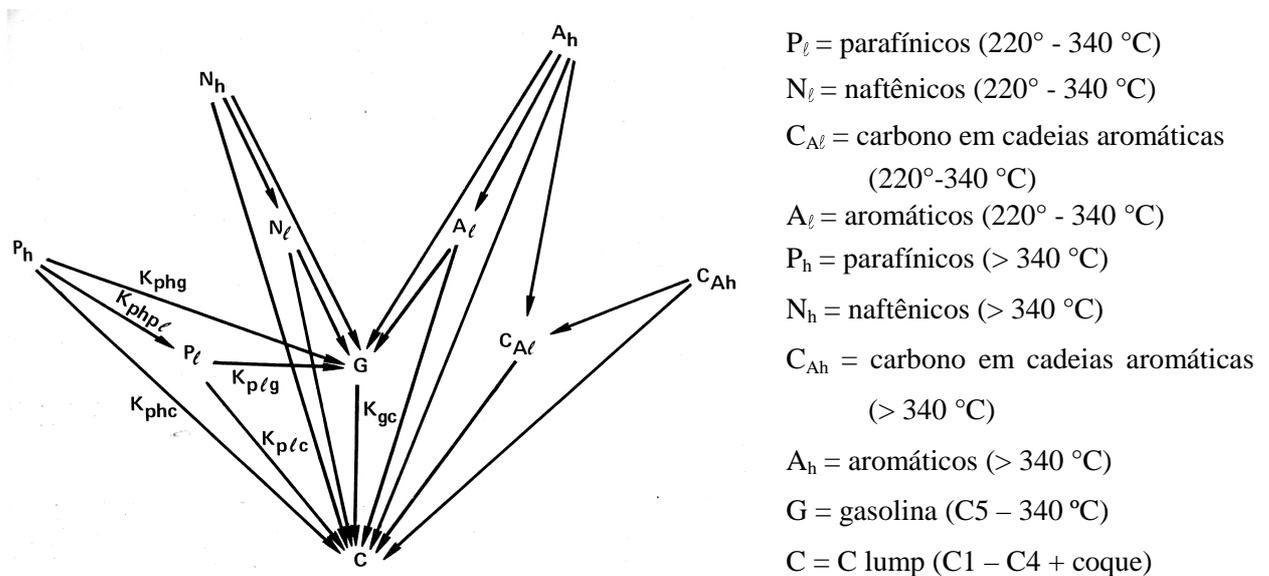


Fig. 1.4 – Modelo de 10 *lumps* [34]

Ainda sobre a criação de modelos cinéticos, no trabalho de Juárez *et al.* [36] é apresentada uma estratégia para estimar constantes cinéticas para as reações de craqueamento catalítico de FCC. Segundo os autores, a estratégia proposta reduz o número de parâmetros a serem determinados simultaneamente. O procedimento é então utilizado para a determinação das constantes cinéticas de três modelos: com 3, 4 e 6 *lumps*, respectivamente.

Antes de seguir com a apresentação de alguns outros trabalhos, é necessário ressaltar alguns pontos importantes que devem ser observados na análise de um determinado modelo:

a) **o número de lumps que compõe o gasóleo**: em modelos onde o gasóleo é composto apenas por um *lump*, toda a cinética de craqueamento é específica para cada caso estudado (não importando o número de *lumps* do modelo) e para cada carga é necessária a determinação de novas constantes cinéticas e energias de ativação. São exemplos deste tipo o modelo de 3 *lumps* desenvolvido por Weekman [78], o modelo de 4 *lumps* utilizado por Blasetti [7] e o com 5 *lumps* utilizado por Ancheyta [5], entre outros;

b) **o número de lumps de um modelo**: mais importante do que observar o número de *lumps* que compõem um modelo cinético é verificar se os *lumps* são construídos de tal forma a serem capazes de captar com boa precisão a formação dos produtos de interesse na simulação (gasolina, GLP e LCO¹, por exemplo).

Dependendo do objetivo do trabalho, um modelo com um número maior ou menor de

¹ LCO, do inglês *light cycle oil* e traduzido aqui como óleo de ciclo leve.

lumps pode ser utilizado. Para análises específicas para uma determinada planta, onde a dependência do modelo com o tipo de carregamento não é importante, modelos simplificados com poucos *lumps* são aconselhados [7, 43]. Esses modelos são simples, com poucas constantes a determinar, porém quando bem ajustados podem trazer resultados bastante bons. Outro caso onde modelos com poucos *lumps* são utilizados é em simuladores que englobam outros equipamentos envolvidos no processo de craqueamento catalítico, como o regenerador e o vaso separador. Nesses casos, como todo o processo de craqueamento é estudado simultaneamente, normalmente um modelo simplificado é adotado para cada equipamento [2, 3, 29, 30].

O modelo mais simples que pode ser concebido é o de 3 *lumps* [78, 80] (Fig. 1.3), que foi idealizado da seguinte forma: o primeiro *lump* representa a carga (gasóleo), um segundo *lump* é criado para a gasolina e todos os demais produtos (incluindo o coque) são agrupados em um terceiro *lump*. Como este modelo de 3 *lumps* não permite a determinação da concentração de coque, sua utilização para simulações que modelam simultaneamente o *riser* e o regenerador, não é viável, uma vez que a temperatura do regenerador é dependente diretamente da quantidade de coque. A determinação da concentração do coque no interior do *riser* também é importante para modelagem da função de desativação do catalisador, a qual normalmente é formulada em função da quantidade de coque depositada na superfície do catalisador. Para solucionar este problema, muitos pesquisadores utilizam-se de modelos com 4 *lumps* [2, 7, 29] os quais são na verdade uma evolução do modelo de 3 *lumps*, onde o terceiro *lump* é dividido em gases leves e coque. A Fig. 1.5, mostra o modelo de 4 *lumps* proposto por Brasetti e Lasa [7].

A criação do modelo com 4 *lumps* resolveu o problema da impossibilidade de se determinar separadamente a conversão de coque, porém o *lump* da gasolina continuava sendo o mesmo e o GLP, que é um produto de grande interesse, ainda não era possível de ser obtido separadamente.

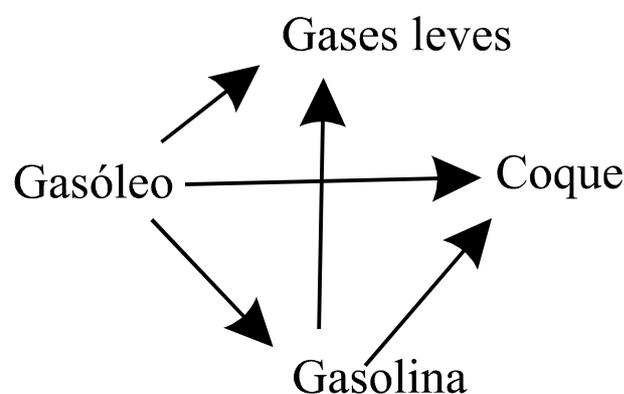


Fig. 1.5 – Modelo de 4 *lumps* [7]

Preocupado em determinar corretamente a influência da composição do carregamento na composição da gasolina obtida, Pitault *et al.* [60] desenvolveram um modelo com 5 *lumps* (Fig. 1.6a) onde o gasóleo é dividido em dois *lumps*: gasóleo e óleo de ciclo leve (LCO). Pitault *et al.* [60] destacam em seu trabalho que houve uma preocupação em determinar os demais *lumps* não apenas com base em seu ponto de ebulição, mas levando também em consideração a composição química de cada *lump*.

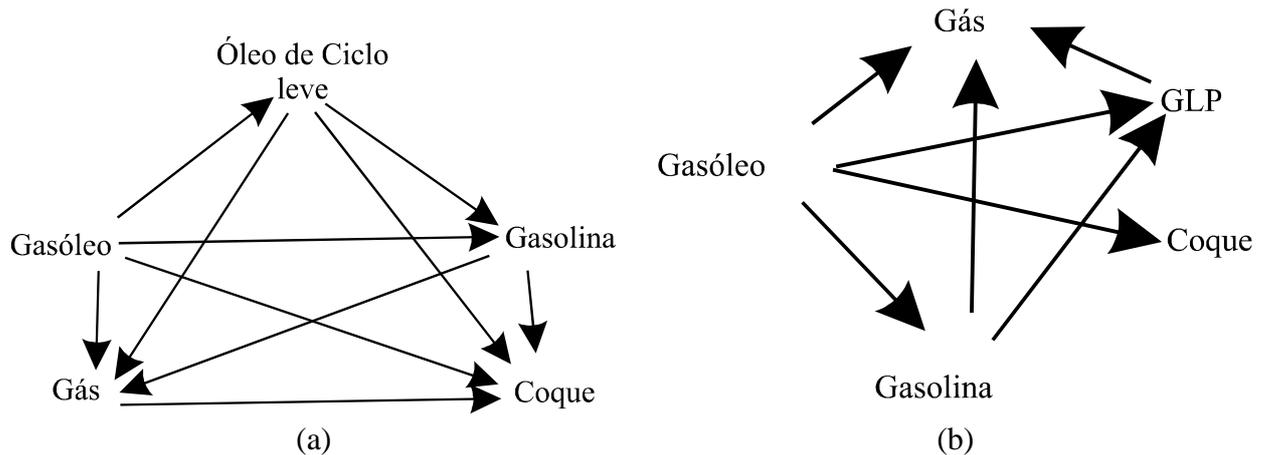


Fig. 1.6 – Modelos com 5 *lumps*: (a) Pitault *et al.* [60]; (b) Juárez *et al.* [35]

Exemplos de aplicação de modelos com os mesmos 5 *lumps* propostos por Pitault *et al.* [60] são os trabalhos de Cerqueira *et al.* [9] que estavam interessados em estudar a formação de coque durante o processo de craqueamento catalítico e o de Martin *et al.* [43] que utilizam esse modelo cinético de 5 *lumps* em seu modelo para a simulação de *riser* de FCC.

Pensando justamente que o GLP é um dos produtos de maior importância no processo de FCC, Juárez *et al.* [35] propõem um modelo de 5 *lumps* que ao invés de modificar o *lump* do gasóleo em gasóleo mais LCO, divide o *lump* de gases leves em GLP mais gás, onde o *lump* GLP contém os hidrocarbonetos C_3 e C_4 e o *lump* gás¹ que é um gás combustível utilizado nas refinarias.

Nas simulações que serão desenvolvidas neste trabalho a partir do capítulo 3, será utilizado o modelo cinético esquematizado na Fig. 1.7. Este modelo contendo 6 *lumps* [67] acaba de certa forma por combinar os dois tipos de modelos cinéticos com 5 *lumps* discutidos anteriormente, visto que tanto o *lump* do GLP quanto o *lump* do óleo de ciclo leve (LCO) estão presentes. Também estão presentes nesse modelo os *lumps* do coque e da gasolina, cuja importância de cada um para a modelagem de uma unidade de craqueamento catalítico já foi

¹ *dry gas* do texto original.

discutida anteriormente. Esse modelo tem a vantagem sobre os modelos com um número menor de *lumps* de ser capaz de prever separadamente os principais produtos de interesse em uma unidade conversora de FCC, porém como os demais modelos, devido ao fato de a carga ser descrita com apenas um *lump* (gasóleo), as constantes cinéticas do modelo são específicas para cada tipo de carregamento.

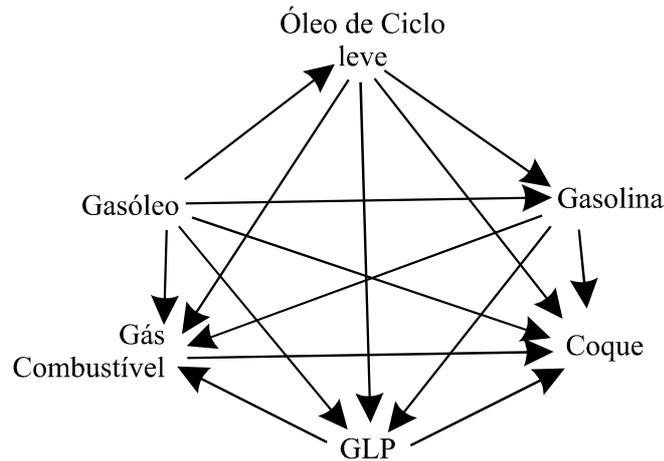


Fig. 1.7 – Modelo de 6 *lumps* [67]

Esses modelos simplificados que descrevem a cinética de craqueamento com apenas poucos *lumps* possuem a vantagem de que apenas um pequeno número de constantes precisa ser estimado para cada carregamento, porém como foi visto anteriormente, dependendo da simplicidade do modelo pode ocorrer que os produtos “chaves” para o FCC não possam ser previstos separadamente. Esses métodos possuem também a grande vantagem de serem fáceis de formular e resolver, e em muitos casos nem mesmo incluem equações diferenciais parciais em sua formulação, possibilitando assim sua solução rápida através de um método de Runge-Kutta, por exemplo.

O segundo grupo de modelos cinéticos são aqueles que utilizam mais de um *lump* para descrever a carga, buscando com isto que as constantes cinéticas sejam independentes do carregamento. Como foi mencionado anteriormente, o modelo de 10 *lumps* de Jacob *et al.* [34] apresenta esta característica desejável, porém podem ser encontrados na literatura outros trabalhos deste tipo.

Um trabalho baseado no modelo clássico de 10 *lumps* de Jacob *et al.* [34] é o modelo com 12 *lumps* proposto por Oliveira [53]. Neste, representado esquematicamente na Fig. 1.8, são criados 2 *lumps* adicionais para os produtos gasosos, porém o gasóleo é composto pelos mesmos componentes do modelo de 10 *lumps*: parafínicos pesados, naftênicos pesados,

aromáticos pesados e carbono em cadeias aromáticas (pesadas).

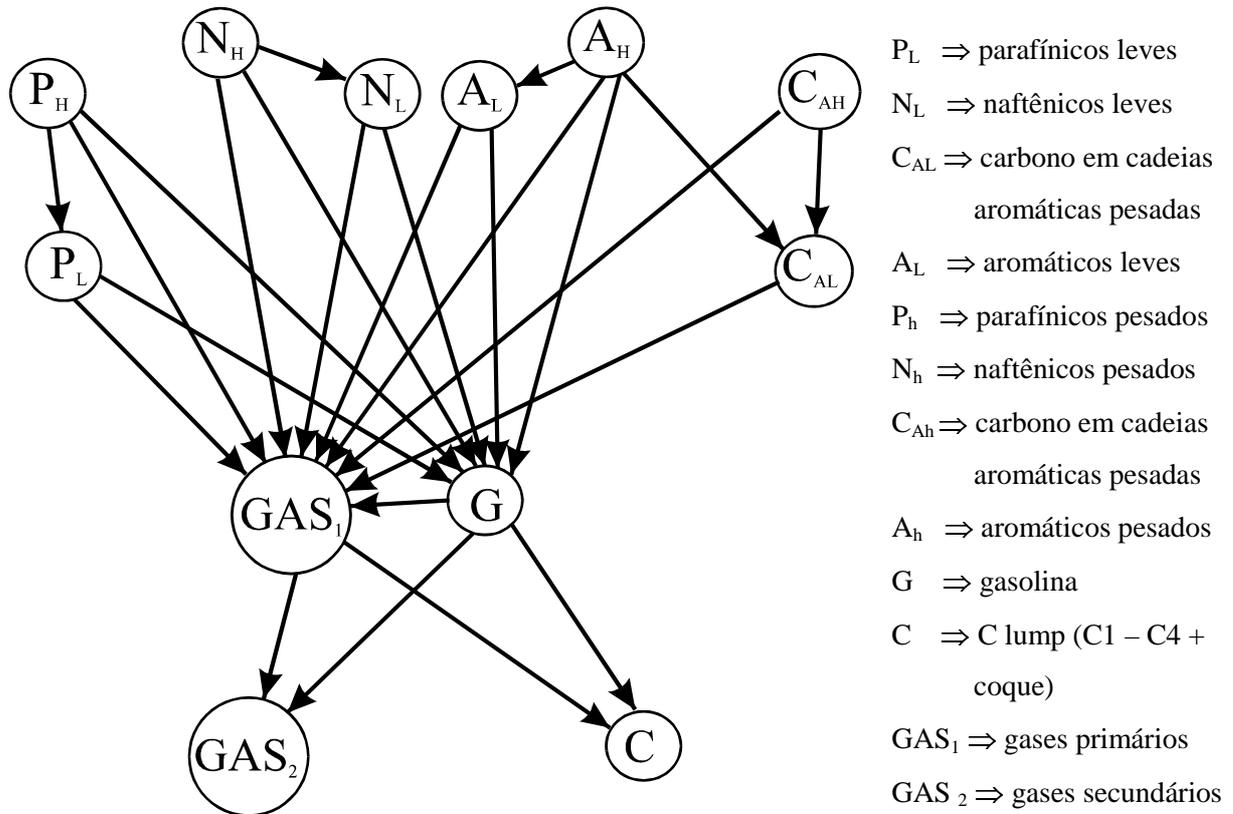


Fig. 1.8 – Modelo de 12 *lumps* [53]

A grande desvantagem dos métodos com muitos *lumps* é devido principalmente ao grande número de constantes cinéticas a serem determinadas. Outra dificuldade destes modelos é que como cada *lump* representa uma equação diferencial (mesmo que esta seja ordinária no caso do modelo ser unidimensional) no modelo matemático, a complexidade da solução numérica aumenta exponencialmente, assim como o custo computacional.

Um modelo interessante que segue esta linha de tentar tornar o carregamento independente da carga através da divisão do *lump* gasóleo em vários *lumps* é o modelo com 5 *lumps* (Fig. 1.9) apresentado no trabalho de Larocca *et al.* [38], onde o gasóleo é representado por 3 *lumps*: parafínicos, naftênicos e aromáticos. Os outros dois *lumps* são a gasolina e o coque mais gases leves. É claro que este modelo apresenta as dificuldades já mencionadas anteriormente quando foram discutidos os modelos de 3 e 4 *lumps*, visto que produtos de interesse para indústria de FCC como GLP e LCO, não podem ser determinados separadamente.

Além dos modelos discutidos, existem outros modelos criados para atender necessidades específicas da indústria de FCC. Um exemplo é o trabalho de Oliveira e Biscaia [52] que está interessado na conversão de gasolina e discute em seu trabalho quatro modelos para descrever as

reações que ocorrem no craqueamento catalítico de gasolina.

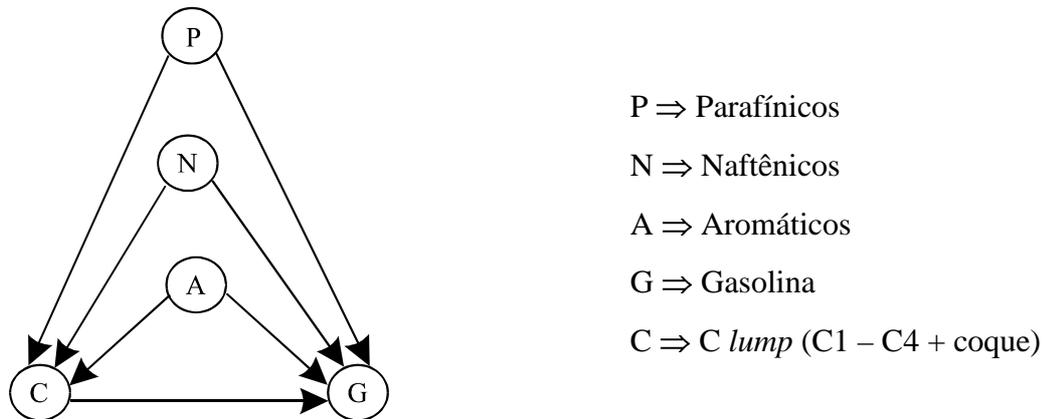


Fig. 1.9 – Modelo de 5 *lumps* [38]

Na revisão sobre modelos cinéticos para o craqueamento catalítico de frações de petróleo apresentada nos parágrafos anteriores, estes foram divididos em dois grupos de modelos: os que caracterizam o gasóleo (carregamento) com apenas um *lump* e os que caracterizam o gasóleo com vários *lumps*. Não foram discutidos todos os modelos disponíveis na literatura, porém espera-se que a presente discussão seja suficientemente completa para dar uma visão geral sobre quais tipos de modelos disponíveis, bem como as vantagens, desvantagens e aplicações dos diversos modelos cinéticos disponíveis. A seguir, ainda dentro do tópico de cinética de craqueamento catalítico, são discutidos modelos para a desativação do catalisador de FCC.

A desativação do catalisador é outro ponto importante a ser observado. A deposição do coque que ocorre na superfície (e também no interior dos poros) do catalisador faz com que as taxas de reação caiam significativamente. É necessário que o tempo de contato do catalisador com o gasóleo, antes de sua desativação total, seja suficiente para a formação dos produtos de interesse. Para tanto é necessária a criação de funções de desativação que descrevam com fidelidade este fenômeno. Três são os tipos usuais de funções de desativação [52]: 1) como função do tempo residência no *riser*; 2) como função do depósito de coque no catalisador e 3) como função da distribuição dos poros no catalisador. Cerqueira [8] se utiliza de um modelo com 12 *lumps* para fazer um estudo comparando diferentes funções de desativação, e conclui que uma função do tipo exponencial, com apenas um parâmetro variável, fornece bons resultados, os quais, são muito próximos dos obtidos com funções de desativação com mais parâmetros variáveis.

Além da cinética de reação discutida nos parágrafos anteriores para uma série de modelos cinéticos, um outro dado importante para uma modelagem matemática precisa do processo de

craqueamento catalítico em *risers* de FCC é o conhecimento das entalpias de reação. Estas são importantes na quantificação da energia consumida durante as reações (endotérmicas) de craqueamento catalítico. As entalpias de reação são um conjunto de dados ainda mais difíceis de serem encontrados na literatura do que os modelos cinéticos. De todos os modelos cinéticos mostrados anteriormente, apenas os trabalhos de Ali *et al.* [3] e In e Chang [30] trazem além das constantes cinéticas de reação, também as entalpias de reação. A determinação dessas entalpias de reação é um processo, por assim dizer, complicado de ser realizado e normalmente, por questões de sigilo industrial, essas constantes são omitidas nos trabalhos publicados em revistas e/ou congressos científicos. Uma metodologia para a obtenção dessas entalpias de reação pode ser verificada no trabalho de Pareek *et al.* [54] que divide o *riser* em elementos (regiões), onde cada um desses elementos é considerado como sendo equivalente a um *plug-flow-reactor*. A entalpia de reação em um determinado elemento foi calculada com base na diferença entre as entalpias dos hidrocarbonetos calculada entre a saída e a entrada de cada elemento. Esse método é interessante pois permite estimar não apenas as entalpias de reações constantes ao longo do *riser*, mas sim determinar entalpias de reação (calculadas durante a simulação) que variam ao longo do *riser*. Pareek *et al.* [54] realizaram uma comparação entre três tipos de modelos: (i) sem entalpias de reação ($-\Delta H_{\text{reac}} = 0$); (ii) com entalpias de reação constantes para todo o domínio de cálculo ($-\Delta H_{\text{reac}} = \text{constante}$) e (iii) com o modelo proposto, com as entalpias variando ao longo do *riser*. Esse trabalho mostrou que a influência da variação das entalpias de reação acarreta uma mudança significativa na predição dos produtos na saída do *riser*.

A formulação baseada na concepção de *lumps* é sem dúvida alguma a mais conhecida e utilizada atualmente, no entanto esta não é única. Mesmo com os ótimos resultados que têm sido obtidos através desta metodologia, alguns pontos ainda podem ser melhorados. O fato dos *lumps* serem pseudo-componentes, faz com que as propriedades (principalmente as constantes cinéticas de reação) sejam específicas para cada modelo. Por exemplo, imaginemos uma formulação com 5 *lumps* onde a constante cinética que rege a transformação do *lump* gasolina em coque é dada por $k_{\text{gas-coque}}$. Esta mesma constante $k_{\text{gas-coque}}$ para uma outra formulação com 10 *lumps* irá possuir um valor muito diferente, uma vez que o *lump* gasolina do modelo de 5 *lumps* possui uma composição química diferente da do *lump* gasolina do modelo com 10 *lumps*.

Na tentativa de contornar essa, entre outras dificuldades, uma nova formulação chamada de *single-events* [21] já pode ser encontrada em alguns trabalhos da área de craqueamento catalítico [16, 17]. Essa metodologia baseia-se na química dos íons carbônio, através da qual a modelagem cinética permite a determinação de parâmetros invariáveis com relação a

composição do gasóleo. Feng *et al.* [21] mostraram também que com base nesses parâmetros determinados através da formulação de *single-events* é possível calcular as constantes cinéticas utilizadas em modelos de *lumps*. Como ainda não é possível aplicar a formulação *single-events* para processos muito complexos (como o craqueamento catalítico de gasóleo), Dewachtere *et al.* [16] se utilizam de uma formulação mista, onde as constantes de reação entre os *lumps* são calculadas com base na teoria de *single-events*.

1.5. Atividades preliminares

Paralelamente, durante o início do desenvolvimento do aplicativo mostrado no capítulo 9 foram desenvolvidas outras atividades de estudo e preparação para a implementação computacional do modelo matemático do *riser*. Uma das atividades paralelas mais importantes deu origem a um artigo científico publicado em 2003 no “International Journal of Heat and Fluid Flow” [69]. A estratégia foi a de resolver inicialmente um problema complexo de mecânica dos fluidos e transferência de calor para adquirir o conhecimento e a experiência necessária ao desenvolvimento de uma modelagem matemática realística para o tema proposto da tese. Trabalha-se neste primeiro trabalho os conceitos de geração de malha, codificação de alto nível, adimensionalização de variáveis de interesse, bem como a correlação de resultados para aplicação generalizada. O trabalho completo pode ser verificado em Souza *et al.* [69], contudo, a seguir é apresentado um breve resumo do problema resolvido e alguns dos resultados obtidos. Um resumo deste trabalho é apresentado no ANEXO 5.

2. MODELO FLUIDODINÂMICO

2.1. Introdução

Como já foi discutido na revisão bibliográfica, existe uma grande variedade de modelos fluidodinâmicos encontrados na literatura para a simulação de *risers* de FCC, porém não existe ainda um consenso entre os pesquisadores de qual é o modelo mais apropriado para descrever a fluidodinâmica do escoamento no interior do *riser*. Normalmente o tipo de modelo fluidodinâmico utilizado depende do enfoque da simulação (controle, projeto, criação do modelo cinético, etc.) e a maior ou menor complexidade do modelo irá variar desde modelos unidimensionais homogêneos até modelos tridimensionais trifásicos.

Enfatiza-se neste ponto o objetivo desta tese, que é propor um modelo matemático simplificado, porém capaz de captar de forma suficientemente precisa os fenômenos físicos e químicos que ocorrem no interior do *riser*. Assim, torna-se possível o desenvolvimento de um código computacional (aplicativo), de solução rápida, fácil de ser utilizado e que possa ser útil tanto como ferramenta de projeto quanto de controle. Portanto, optou-se pela proposição de um modelo matematicamente simples, evitando-se por exemplo, trabalhar com uma modelagem de escoamento bifásico (gás/particulado). Desta maneira buscou-se facilitar a convergência e, conseqüentemente, diminuir o tempo de processamento.

É necessário fazer a distinção entre dois termos (vgo e gasóleo) que aparecem muitas vezes durante a apresentação deste trabalho. No presente texto define-se que vgo se refere apenas ao *lump* 1 do modelo cinético, enquanto que gasóleo é entendido como sendo a mistura composta por todos os hidrocarbonetos (craqueados ou não) que estão passando pelo *riser*, ou seja, gasóleo não deve ser associado ao modelo cinético, mas sim a uma mistura de hidrocarbonetos. Na entrada do *riser*, como tudo que esta entrando é representado no modelo cinético como vgo, gasóleo e vgo se confundem, contudo a massa de vgo irá diminuir ao longo do *riser* devido a sua conversão em produtos (LCO, gasolina, etc) enquanto que a massa de gasóleo, que é a soma de todas as massas de hidrocarbonetos (e também o coque), mantém-se

constante.

2.2. Formulação do modelo matemático

No presente modelo, o *riser* é discretizado com um sistema de coordenadas cilíndricas bidimensional, enquanto que o escoamento é dito homogêneo (monofásico), ou seja, a mistura de gás e catalisador é tratada com um fluido único que se movimenta pelo interior do *riser*, não havendo desta forma, velocidade relativa entre o gás e o particulado.

Um esquema geral do problema fluidodinâmico é mostrado na Fig. 2.1. A geometria e a entrada de catalisador, vapor d'água e gasóleo na base do *riser* e a saída das frações mássicas de cada um dos *lumps*, catalisador e vapor d'água são esquematicamente representados nessa figura. Na Fig. 2.1, H é a altura do *riser* na direção do fluxo e R o raio do *riser*.

As variáveis de entrada do modelo são as temperaturas do gás (gasóleo + vapor d'água) e do catalisador, os fluxos mássicos de gasóleo, catalisador e vapor d'água, e suas respectivas propriedades físicas e/ou químicas necessárias para o fechamento do modelo. Estas variáveis determinam as condições operacionais da unidade (*riser*) de FCC.

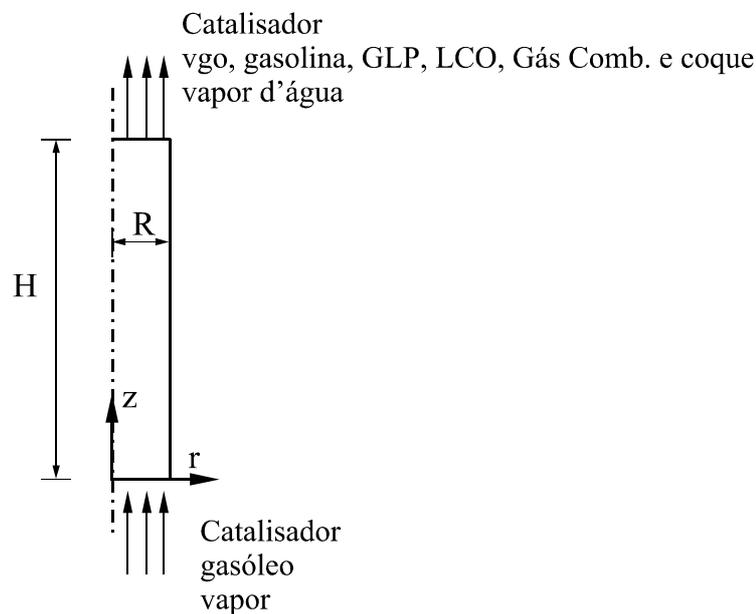


Fig. 2.1 – Geometria do *riser*

Normalmente, em uma unidade industrial, o catalisador e o vapor de elevação (*lift*) são injetados na base do *riser*, enquanto que o gasóleo junto com o vapor de atomização são injetados lateralmente através de bicos dispersores dispostos radialmente em uma seção mais acima do *riser*. Neste tratamento, no entanto, foi considerado que gás e particulado entram juntos

pela base do *riser*. Esta é uma boa aproximação, considerando-se a geometria do *riser*, na qual o seu diâmetro interno é muito pequeno em comparação ao seu comprimento¹. A modelagem permite que a injeção lateral de gásóleo também possa ser estudada com o aplicativo desenvolvido, e isto será discutido em mais detalhes no Capítulo 5.

O escoamento é considerado incompressível, bidimensional e monofásico, ou seja, o campo de velocidades é único tanto para o catalisador como para o gásóleo. As propriedades físicas, como a viscosidade e massa específica, entre outras, são consideradas como sendo propriedades médias para a mistura catalisador/gásóleo/vapor.

É importante ressaltar que, para este modelo matemático, o cálculo do campo de velocidades está desacoplado do cálculo dos campos de concentrações e temperaturas. O problema fluidodinâmico é resolvido separadamente, em um passo anterior, em função apenas das vazões mássicas de catalisador, gásóleo e vapor d'água e da geometria do *riser*. O campo de velocidades calculado é então utilizado na determinação dos perfis das frações mássicas de cada *lump*, de acordo com o modelo cinético a ser apresentado no capítulo 3. Contudo, com o ajuste do modelo através da inserção de constantes de ajuste (capítulo 4), a influência da fluidodinâmica do escoamento é por assim dizer “incorporada” ao modelo cinético, uma vez que essas constantes são obtidas através da solução do problema inverso de identificação de parâmetros, onde todo o modelo matemático (cinético e fluidodinâmico) é considerado simultaneamente.

Outro ponto importante do modelo fluidodinâmico proposto é o fato deste ser considerado incompressível. Esta aproximação foi adotada em virtude do fato de que o cálculo do campo de velocidades está desacoplado do cálculo das frações mássicas e dos perfis de temperatura. Assim, os efeitos de compressibilidade do escoamento, que em escoamentos subsônicos são devidos apenas às mudanças na massa específica do fluido, não puderam ser incorporados ao modelo. A massa específica do gásóleo varia ao longo do *riser* em virtude de dois fatores: a variações com a temperatura e principalmente devido a conversão dos hidrocarbonetos pesados em moléculas mais leves e conseqüentemente de menor peso específico, o que faz com que haja um aumento de volume da fase gasosa e conseqüentemente uma aceleração na velocidade do gás dentro do *riser*.

Sumarizando, a formulação do modelo matemático proposto para a fluidodinâmica do *riser* adota as seguintes hipóteses simplificadoras:

- escoamento incompressível;

¹ Em unidades industriais esta razão entre a altura e o diâmetro do *riser* (H/D) varia entre 30 e 50.

- escoamento laminar;
- escoamento bidimensional e discretizado em coordenadas cilíndricas;
- velocidade entre as fases particulada e gasosa nula (modelo monofásico);
- o gásóleo entra no *riser* já totalmente fluidizado e na fase gasosa.

Com base nessas hipóteses, o sistema de equações diferenciais para o modelo fluidodinâmico proposto é composto pelas equações da continuidade e conservação da quantidade de movimento nas direções r e z . Obtém-se, portanto, o seguinte conjunto de equações diferenciais para ser resolvido:

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_r}{r} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (2.1)$$

$$\rho_{ave} \left(\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_r}{r^2} + \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2} \right) \quad (2.2)$$

$$\rho_{ave} \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 v_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right) \quad (2.3)$$

A massa específica (ρ_{ave}) que aparece nas Eqs. (2.2) e (2.3) é aproximada em função das frações volumétricas de catalisador, gásóleo e vapor d'água, considerando-se para tanto as condições na entrada do *riser*, ou seja, são estimados valores para a massa específica do gásóleo e do vapor d'água para as condições de pressão e temperatura na entrada do *riser*. Isto não é uma limitação do presente modelo, uma vez que poderiam ter sido escolhidos como valores para as massas específicas do gásóleo e do vapor d'água, valores médios dessas propriedades ao longo do *riser*. Contudo, para todas as simulações realizadas foi considerada a massa específica média aproximada com as condições operacionais na entrada do *riser*. Conseqüentemente, a massa específica média da mistura é dada por:

$$\rho_{ave} = \varphi_{gásóleo} \rho_{gásóleo} + \varphi_v \rho_v + \varphi_{cat} \rho_{cat} \quad (2.4)$$

onde as frações volumétricas (φ) são dadas por:

$$\varphi_{gásóleo} = \frac{\dot{Q}_{gásóleo}}{\dot{Q}}, \quad \varphi_v = \frac{\dot{Q}_v}{\dot{Q}}, \quad \varphi_{cat} = \frac{\dot{Q}_{cat}}{\dot{Q}} \quad (2.5)$$

e

$$\dot{Q}_{\text{gasoleo}} = \frac{\dot{m}_{\text{gasoleo}}}{\rho_{\text{gasoleo}}}, \quad \dot{Q}_v = \frac{\dot{m}_v}{\rho_v}, \quad \dot{Q}_{\text{cat}} = \frac{\dot{m}_{\text{cat}}}{\rho_{\text{cat}}}, \quad \dot{Q} = \dot{Q}_{\text{gasoleo}} + \dot{Q}_v + \dot{Q}_{\text{cat}} \quad (2.6)$$

Da mesma forma, a viscosidade média da mistura (μ) é dada por

$$\mu = \varepsilon\mu_{\text{gas}} + (1-\varepsilon)\mu_{\text{cat}} \quad (2.7)$$

A viscosidade do gás (μ_{gas}) é uma propriedade conhecida e deve ser informada ao programa como dado de entrada. Por outro lado, a viscosidade do catalisador é um pouco mais difícil de ser determinada; como o catalisador não é um fluido, sua viscosidade não depende apenas de parâmetros físicos do material (tipo de catalisador, por exemplo), mas também do tipo de escoamento. Se o particulado for considerado como uma fase contínua, sua viscosidade pode ser calculada em função da temperatura granular do sólido [26, 50] ou em função da viscosidade cinemática turbulenta entre as fases particulada e gasosa [24]. Neste trabalho, no entanto, em virtude da simplicidade do modelo proposto, optou-se por utilizar uma correlação empírica¹ para o cálculo desta viscosidade. Miller e Gidaspow [47] apresentam a seguinte expressão para um cálculo aproximado da viscosidade (em centipoise) da fase particulada em função apenas da porosidade do leito.

$$\mu_{\text{cat}} = -0.188 + 537.42 \phi_{\text{cat}} \quad (2.8)$$

A Eq. (2.8) foi correlacionada com base nos resultados numéricos obtidos por Miller e Gidaspow [47] de tal forma que, assim como no presente trabalho, os efeitos de aceleração da fase gasosa dentro do *riser*, devidos principalmente a mudança de densidade do gás, não foram levados em consideração. A confiabilidade da Eq. (2.8) dentro do intervalo de $0 \leq \varepsilon_p \leq 0.4$, segundo os autores, é de 95%.

2.3. Adimensionalização e condições de contorno

Para facilitar a solução numérica, evitando possíveis erros de arredondamento que venham a ocorrer devido as grandes diferenças de ordem de grandeza entre as variáveis, antes da discretização e solução numérica, o sistema de equações diferenciais dado pelas Eqs. (2.1) - (2.3) foi adimensionalizado [68]. Para tanto, foram definidas, as seguintes variáveis adimensionais:

¹ Na verdade, a correlação utilizada foi obtida através de uma regressão de dados calculados numericamente.

$$R = \frac{r}{D}; \quad Z = \frac{Z}{D} \quad (2.9)$$

$$V_r = \frac{v_r}{V_{in}}; \quad V_z = \frac{v_z}{V_{in}} \quad (2.10)$$

$$\tau = \frac{V_{in}}{D} t \quad (2.11)$$

$$P = \frac{p}{\rho_{ave} V_{in}^2} \quad (2.12)$$

$$Re = \frac{\rho_{ave} D V_{in}}{\mu} \quad (2.13)$$

Assim, as Eqs. (2.1) - (2.3) podem ser reescritas na sua forma adimensional como

$$\frac{\partial V_r}{\partial R} + \frac{V_r}{R} + \frac{\partial V_z}{\partial Z} = 0 \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial V_r}{\partial \tau} + V_r \frac{\partial V_r}{\partial R} + V_z \frac{\partial V_r}{\partial Z} = -\frac{\partial P}{\partial R} + \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial^2 V_r}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial V_r}{\partial R} - \frac{V_r}{R^2} + \frac{\partial^2 V_r}{\partial Z^2} \right) \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial V_z}{\partial \tau} + V_r \frac{\partial V_z}{\partial R} + V_z \frac{\partial V_z}{\partial Z} = -\frac{\partial P}{\partial Z} + \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial^2 V_z}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial V_z}{\partial R} + \frac{\partial^2 V_z}{\partial Z^2} \right) \quad (2.16)$$

Como o presente equacionamento considera o escoamento laminar, e o número de Reynolds é função das propriedades médias do escoamento, velocidade (V_{in}), massa específica (ρ_{ave}) e viscosidade (μ), é necessário observar se o número de Reynolds calculado encontra-se sempre dentro da faixa de regime laminar, ou seja, menor do que 2300. Quando isto não ocorre, dificuldades na convergência começam a aparecer durante a solução, e em alguns casos o problema acaba divergindo.

Como a formulação do problema foi feita considerando-se que o escoamento seja laminar, não há sentido em insistir na solução de problemas com números de Reynolds altos (dentro da faixa de escoamentos turbulentos) com o presente modelo. Assim, para permitir o estudo de problemas em Reynolds altos, foi adotado a inserção de um fator de redução do

número de Reynolds de tal forma a mantê-lo dentro da faixa de regime laminar. A correção desta aproximação no número de Reynolds é realizada pela calibração dos resultados numéricos do aplicativo, o qual antes de ser utilizado para a modelagem de uma determinada unidade, deve ser ajustado (capítulo 4) através da incorporação de constantes de ajuste ao modelo matemático para que este reproduza de forma satisfatória os fenômenos físico/químicos da unidade de FCC em análise. Portanto, junto com as constantes de ajuste, é introduzido um fator de redução¹ tal que se mantenha o número de Reynolds dentro da faixa de regime laminar. Como o que se está interessado em determinar precisamente são as frações mássicas de cada *lump* na saída do *riser*, é justificável que esta aproximação seja introduzida no modelo fluidodinâmico, uma vez que mesmo com um campo de velocidades adimensionais aparentes, o modelo estará devidamente ajustado para as condições operacionais em análise.

O presente modelo, mesmo tratando o escoamento sempre como laminar, apresenta, uma significativa melhora em relação aos modelos “*plug-flow*”, uma vez que estes adotam uma velocidade média ao longo de todo o *riser*. Nota-se que isto ocorre, principalmente, por duas razões: i) o modelo proposto é bidimensional, portanto, capturando os efeitos do atrito próximo a parede, i. e., os gradientes de velocidade, e ii) adimensional, portanto, espera-se que a velocidade dimensional convertida $(u,v) = (U,V)V_{in}$ seja bastante próxima do valor real.

A Fig. 2.2 traz esquematicamente as condições de contorno para a solução da fluidodinâmica no interior do *riser*. São necessárias para as Eqs. (2.1)-(2.3), 2 condições de contorno para V_r e 2 para V_z para cada direção (r e z) e uma condição de contorno em P para cada direção.

Na entrada do *riser* (base) são conhecidas a velocidade média V_{in} e a pressão de entrada. A pressão é um dado de entrada e deve ser informado ao programa, enquanto que a velocidade pode ser calculada com base nas vazões mássicas de cada fase (gasóleo, vapor e catalisador) conhecidas na entrada do *riser*. Assim, a velocidade média na base do *riser* é dada por:

$$V_{in} = \frac{\dot{m}_{cat} + \dot{m}_{vgo} + \dot{m}_v}{\rho_{ave} A_{base}} \quad (2.17)$$

No centro do *riser* a condição de contorno é de simetria, ou seja, não existe variação das propriedades (V_r , V_z e P) com r. Como esta condição de contorno implica também em fluxo de massa nulo através do eixo central do *riser*, é possível utilizar a condição de contorno de $V_r = 0$

¹ Este fator de redução do número de Reynolds é introduzido ao programa através do arquivo principal de entrada de dados (ver ANEXO 3)

neste ponto, a qual é preferida, uma vez que condições de contorno de variável prescrita normalmente facilitam a solução numérica. Nas paredes é considerada a condição de não deslizamento, ou seja, V_r e V_z são iguais a zero.

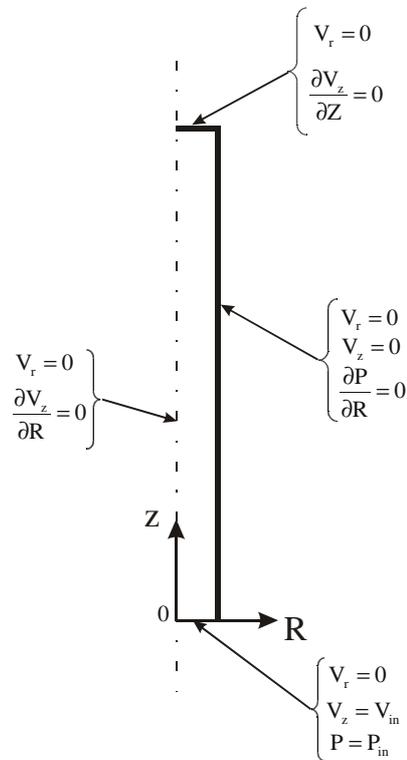


Fig. 2.2 – Condições de contorno para o modelo fluidodinâmico

Na saída do *riser* foi utilizada a condição de contorno de escoamento plenamente desenvolvida, ou seja, $V_r = \partial V_z / \partial Z = 0$.

3. MODELO CINÉTICO

3.1. Introdução

A escolha adequada do modelo cinético é um ponto importante na formulação de um modelo matemático para a simulação de unidades de FCC ou, mais especificamente no presente estudo, para o *riser* de FCC. Embora a fluidodinâmica interfira nas reações cinéticas de craqueamento, é o modelo cinético que irá determinar as taxas de formação dos diversos produtos. O ideal seria que fosse possível descrever através do modelo cinético todas as reações de craqueamento catalítico que realmente ocorrem, de tal forma que pudéssemos ao final do processo (ou ciclo) determinar exatamente as frações mássicas de cada componente. No entanto, devido à complexidade química do gasóleo, bem como o complexo mecanismo de reação envolvido no processo, isto ainda não é possível. Contudo, a modelagem do processo pode ser simplificada através da estratégia de agrupar um grande número de componentes químicos com comportamento semelhante em um número bem menor de pseudocomponentes, denominados de *lumps*, criando-se mecanismos de reação baseados nestes *lumps*. Na verdade os produtos de interesse comercial para indústria de refino de petróleo são exatamente esses *lumps*, como por exemplo a gasolina (hidrocarbonetos com moléculas entre C₆-C₈), o GLP (C₃-C₄) e gás combustível (C₁-C₂).

Feito isto, é possível com base nesses *lumps*, criar modelos cinéticos para as reações de craqueamento catalítico do gasóleo. A dificuldade nesse método está associada com o problema de se determinar adequadamente as constantes cinéticas de reação, uma vez que os *lumps* não são componentes reais. Todas as constantes que estabelecem as taxas de reação entre os diversos *lumps* precisam ser determinadas empiricamente. Isto é uma dificuldade, uma vez que as constantes cinéticas de reação são dependentes das propriedades do gasóleo (carregamento) utilizado para sua determinação.

De acordo com o que foi discutido durante a revisão bibliográfica, muitos são os modelos cinéticos para o craqueamento catalítico de gasóleo que podem ser encontrados na literatura,

porém nem todos os trabalhos disponibilizam as constantes cinéticas de reação. Dentre os trabalhos publicados que disponibilizam as constantes cinéticas de reação podem ser citados os modelos de 4 *lumps* apresentados por Brasetti e Lasa [7], Han e Chang [30], Ali e Rohani [2] e Ali *et al.* [3]; o modelo de 5 *lumps* de Juárez *et al.* [35], o modelo clássico de 10 *lumps* de Jacob *et al.* [34], cujas constantes cinéticas podem ser encontradas em Froment e Bischoff [23] e também o modelo de 12 *lumps* utilizado por Cerqueira *et al.* [9].

3.2. Modelo cinético

Neste trabalho utiliza-se o modelo de 6 *lumps* [67], apresentado na revisão bibliográfica e também utilizado por Souza *et al.* [70]. O diagrama do modelo é repetido por conveniência na Fig. 3.1, o qual determina a formulação matemática do fenômeno de craqueamento catalítico no interior do *riser* de FCC.

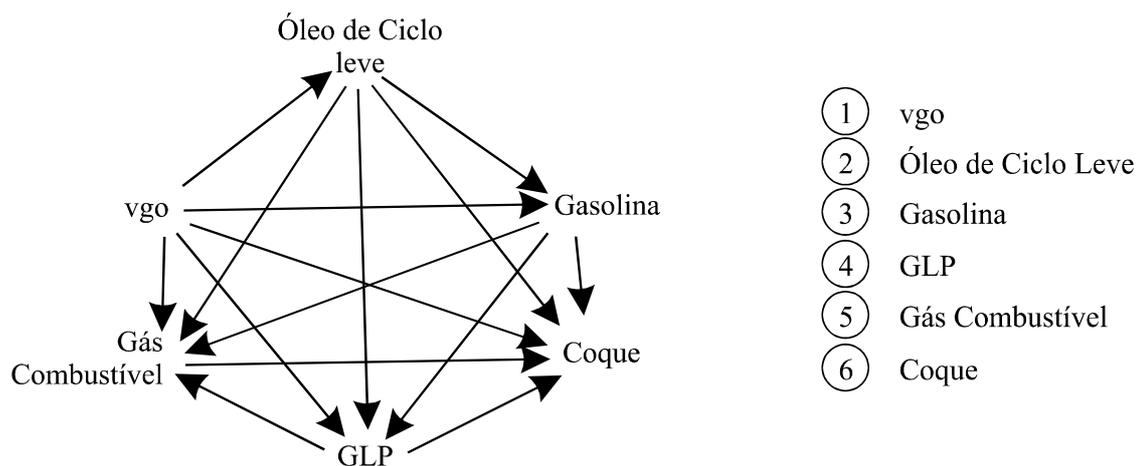


Fig. 3.1 – Modelo de 6 *lumps* [67]

Neste modelo de 6 *lumps*, as reações primárias (conversão de vgo nos demais produtos) são ditas de segunda ordem, ao passo que as demais reações (secundárias) são todas formuladas como reações de primeira ordem. A Fig. 3.2 mostra a matriz de constantes cinéticas pré-exponenciais para o modelo de 6 *lumps*. Neste modelo, 15 constantes são utilizadas para descrever a cinética de craqueamento do gasóleo. Nesta figura os números 1, 2, 3, 4, 5 e 6 estão associados aos *lumps* do modelo cinético, de acordo com a Fig. 3.1.

A dependência dessas constantes em relação à temperatura de reação é obtida através da Lei de Arrhenius, que correlaciona a constante cinética com a energia de ativação (E) e a temperatura de reação, considerada aqui como sendo a temperatura do catalisador, uma vez que as reações de craqueamento ocorrem em sua superfície.

$$\begin{bmatrix} 0 & K_{12} & K_{13} & K_{14} & K_{15} & K_{16} \\ 0 & 0 & K_{23} & K_{24} & K_{25} & K_{26} \\ 0 & 0 & 0 & K_{34} & K_{35} & K_{36} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & K_{45} & K_{46} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & K_{56} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Fig. 3.2 – Matriz de constantes cinéticas pré-exponenciais para o modelo de 6 *lumps*

As constantes de reação (K_{ij}^r) são obtidas através da expressão:

$$K_{ij}^r = K_{ij} e^{\left(\frac{-E_{ij}}{RT_{cat}}\right)} \quad (3.1)$$

As reações de craqueamento são expressas pelo seguinte modelo cinético [45]

$$\Omega_i = \left[\sum_{j=1}^{i-1} M_j K_{ji}^r (C_j^*)^{n_j} - \sum_{j=i+1}^N M_i K_{ij}^r (C_i^*)^{n_i} \right] \phi (1-\varepsilon) \frac{\rho_{cat}}{M_i} \quad (3.2)$$

onde

$$C_i^* = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_{cat} K_{ad,i}^r C_i \quad (3.3)$$

A adsorção, fenômeno de deposição de moléculas sobre a superfície de uma determinada substância é também um fenômeno importante e sempre que possível deve ser incluído no modelo cinético para *risers*. Nas palavras de Figueiredo e Ribeiro [22], “a adsorção química é a primeira etapa da reação catalítica, permitindo o enfraquecimento das ligações das moléculas reagentes e facilitando a sua conversão em produtos”. Fica claro a importância de incluir nos modelos cinéticos para *risers* de FCC o fenômeno de adsorção, permitindo desta forma uma descrição mais adequada do fenômeno de craqueamento catalítico. No presente modelo, o efeito de adsorção está inserido no modelo cinético através da constante de adsorção K_{ad}^r , a qual, da mesma forma que foi considerado para as constantes cinéticas de reação, a dependência desta em relação à temperatura é obtida através da Lei de Arrhenius, e dada pela seguinte expressão:

$$K_{ad,i}^r = K_{ad,i} e^{\left(\frac{-E_{ad,i}}{RT_{cat}}\right)} \quad (3.4)$$

onde $E_{ad,i}$ é a energia de ativação de adsorção (kJ/kmol) e i o número do *lump* em questão.

A porosidade do leito (ϵ) é outro parâmetro importante na simulação. Como o escoamento é dito homogêneo, ou seja, o catalisador (particulado) e o gasóleo (gás) formam uma mistura que flui pelo interior do *riser* com uma velocidade média para as duas fases, não existindo assim diferença de velocidade entre o particulado e o gás, a porosidade do leito é constante ao longo de todo o *riser* (ver ANEXO 1). Desta forma, esta é calculada com base nas vazões mássicas de gasóleo, vapor e catalisador, e estimadas na condição (temperatura) de entrada do *riser*. Assim a porosidade no leito do *riser* é dada pela expressão

$$\epsilon = \frac{\dot{Q}_{gasoleo} + \dot{Q}_v}{\dot{Q}} \quad (3.5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{Q}_{gasoleo} = \frac{\dot{m}_{gasoleo}}{\rho_{gasoleo}} \\ \dot{Q}_v = \frac{\dot{m}_v}{\rho_v} \\ \dot{Q} = \dot{Q}_{gasoleo} + \dot{Q}_{st} + \frac{\dot{m}_{cat}}{\rho_{cat}} \end{array} \right. \quad (3.6)$$

onde \dot{Q} é a vazão volumétrica total (m³/s), $\dot{m}_{gasoleo}$, \dot{m}_v e \dot{m}_{cat} as vazões mássicas (kg/s) de gasóleo, vapor e catalisador, respectivamente.

Embora o catalisador seja uma substância adicionada ao sistema para aumentar a velocidade das reações, sem que para isto este seja consumido, existem vários mecanismos de desativação que diminuem, ou até mesmo interrompem, sua ação catalítica. Desta forma, a desativação do catalisador também é um fenômeno importante para a modelagem do *riser*.

Basicamente são três as causas de desativação dos catalisadores [22]: por **envenenamento**, que é a adsorção química forte de impurezas sobre os centros ativos do catalisador; por **transformações no estado sólido** que são reações químicas entre as diversas fases sólidas ou das fases sólidas com componentes da fase gasosa, as transformações estruturais e a sinterização; e principalmente para o caso do craqueamento catalítico de gasóleo, pela **incrustação** (deposição) de material não reativo (no caso o próprio coque formado durante o craqueamento) sobre a superfície do catalisador, obstruindo o acesso ao interior da estrutura

porosa e impedindo que as moléculas de hidrocarbonetos entrem em contato com o catalisador dando início as reações de craqueamento.

O fenômeno de desativação do catalisador é incorporado ao modelo matemático através da criação de funções de desativação, as quais podem ser basicamente de três tipos [52]: 1) como função do tempo de residência no *riser*; 2) como função do depósito de coque no catalisador, e 3) como função da distribuição dos poros no catalisador. No presente modelo uma expressão exponencial simples com apenas um parâmetro a ser determinado e em função da concentração de coque no catalisador foi utilizada. Esta escolha foi feita levando-se em conta a constatação observada por Cerqueira [8] de que funções de desativação do tipo exponencial, com apenas um parâmetro, fornecem resultados muito semelhantes aos obtidos com funções de desativação que utilizam um número maior de parâmetros.

Esta função de desativação (ϕ) é dada pela expressão [7]:

$$\phi = e^{(-406.4C_c)} \quad (3.7)$$

onde C_c é a concentração de coque depositada sobre o catalisador ($\text{kg}_{\text{coque}}/\text{kg}_{\text{cat}}$).

Com as definições apresentadas nas Eqs (3.1)-(3.7) é possível agora escrever a equação de transporte (conservação) para cada uma das espécies (*lumps*) do modelo cinético:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_i}{\partial r} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = \Omega_i \quad (3.8)$$

onde Ω_i é o termo de reação dado pela Eq. (3.2).

Na Eq. (3.8) deve ser observado que os termos difusivos foram desprezados, uma vez que o modelo é monofásico, admite-se uma mistura perfeita. Além disso, como as velocidades no *riser* são altas, os termos difusivos podem ser considerados desprezíveis em relação aos termos advectivos. A eliminação dos termos difusivos na Eq. (3.8) é uma simplificação muito conveniente, visto que o tensor difusibilidade desaparece junto com esses termos, diminuindo assim significativamente o número de parâmetros a determinar.

As reações de craqueamento catalítico de gásóleo são endotérmicas, ou seja, consomem energia, diminuindo assim ao longo do *riser* a temperatura média de reação. Contudo, esse gradiente de temperaturas ocorre praticamente nos primeiros metros do *riser*, onde as reações de craqueamento são mais intensas. Depois dessa zona de contato inicial, as reações de craqueamento diminuem de intensidade e o gradiente de temperaturas torna-se suave. Em virtude disso, alguns modelos para *risers* consideram o mesmo como sendo isotérmico e admitem uma temperatura média de reação ao longo de todo o *riser* [8, 9].

Uma outra forma de se modelar o efeito da temperatura sobre as reações de craqueamento catalítico no interior do *riser* é acrescentar ao modelo cinético uma equação para a temperatura de reação, ou seja, uma temperatura média entre o catalisador e o gásóleo. Neste tipo de modelo é possível determinar o perfil decrescente de temperaturas ao longo do *riser*. Contudo, devido a grande diferença de temperaturas de entrada entre o catalisador e o gásóleo existe na região de entrada uma troca térmica entre as duas fases, a qual não pode ser incluída em um modelo com apenas uma equação para a energia.

No presente modelo, no intuito de evitar o problema discutido no parágrafo anterior, foi decidido que a adoção de duas equações para a energia (catalisador e gásóleo) seria a melhor forma para descrever o problema. Desta forma, a equação para o catalisador é dada por

$$\varepsilon_{\text{cat}} \rho_{\text{cat}} C_{p_{\text{cat}}} \left(\frac{\partial T_{\text{cat}}}{\partial t} + v_r \frac{\partial T_{\text{cat}}}{\partial r} + v_z \frac{\partial T_{\text{cat}}}{\partial z} \right) = h_{\text{gs}} (T_{\text{cat}} - T_{\text{gas}}) + \left[(\Delta H_{\text{vgo}}) \Omega_{\text{vgo}} M_{\text{vgo}} + (\Delta H_c) \Omega_c M_c \right] \quad (3.9)$$

Na Eq. (3.9) a troca térmica entre as fases particulada (catalisador) e a fase gasosa (gásóleo mais vapor) é dada em função de

$$h_{\text{gs}} = h A_{\text{gs}} \quad (3.10)$$

onde h é o coeficiente de transferência de calor entre as duas fases ($\text{kJ}/\text{m}^2 \text{ s K}$) e A_{gs} é a área superficial específica do sólido baseada no volume do reator (m^2/m^3).

Um outro parâmetro difícil de ser encontrado na literatura são as entalpias de reação (ΔH). Estes calores de reação, como pode ser observado na Eq. (3.9), são necessários para a correta quantificação da energia consumida¹ pelas reações durante o craqueamento catalítico do gásóleo. Dentre todos os trabalhos citados na revisão bibliográfica, apenas dois deles incluíam em seus modelos cinéticos as entalpias de reação: o trabalho de Ali *et al.* [3] e o trabalho de In e Chang [30], ambos para modelos com 4 *lumps* apenas. Existem também disponíveis na literatura [23], as entalpias de reação para o modelo clássico de 10 *lumps* de Jacob *et al.* [34]. No presente trabalho, o modelo cinético utilizado considera um único calor total de conversão (ΔH_{vgo}) para descrever a variação de entalpia provocada pelas reações químicas. Este calor foi fornecido junto com as demais constantes cinéticas do modelo pela SIX/PETROBRÁS [67].

De forma semelhante, a equação da energia para a fase gasosa é dada por

¹ As reações de craqueamento catalítico são endotérmicas.

$$\left(\epsilon_{\text{gasoleo}} \rho_{\text{gasoleo}} C_{p_{\text{gasoleo}}} + \epsilon_v \rho_v C_{p_v} \right) \left(\frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial t} + v_r \frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial r} + v_z \frac{\partial T_{\text{gas}}}{\partial z} \right) = -h_{\text{gs}} (T_{\text{cat}} - T_{\text{gas}}) \quad (3.11)$$

Novamente, pelas mesmas razões discutidas para a equação de conservação espécies dos *lumps*, os termos difusivos nas duas equações de energia foram desprezados.

É importante ressaltar que as Eqs. (3.9) e (3.11) são as equações da fase sólida (catalisador) e da fase gasosa (gasóleo mais vapor d'água), respectivamente. Embora o vapor d'água que é utilizado tanto como vapor de *lift* para transportar o catalisador, quanto como vapor de dispersão para ajudar na vaporização do gasóleo, não tenha sido considerado como um componente na equação (3.2), uma vez que não participa das reações, sua influência para o balanço de energia é importante, pois participa da troca térmica, e por esta razão foi considerado nas Eqs. (3.9) e (3.11).

3.3. Adimensionalização e aplicação das condições de contorno para o modelo cinético

Em virtude da complexidade numérica do problema e da necessidade de se resolver simultaneamente as Eqs. (3.8) e (3.9) e (3.11), foi realizada uma adimensionalização das variáveis do problema. Os objetivos são os de reduzir ao máximo a ordem de grandeza das quantidades envolvidas nos cálculos bem como o de buscar uma maior generalidade na apresentação dos resultados, evitando com isto possíveis erros numéricos de arredondamento dos resultados.

Para tanto as seguintes variáveis adimensionais foram definidas:

$$R = \frac{r}{D}; \quad Z = \frac{Z}{D} \quad (3.12)$$

$$V_r = \frac{v_r}{V_{\text{in}}}; \quad V_z = \frac{v_z}{V_{\text{in}}} \quad (3.13)$$

$$\tau = \frac{V_{\text{in}}}{D} t \quad (3.14)$$

$$Y_i^k = \frac{\dot{m}_i^k}{\dot{m}_{\text{gasoleo}}^k} = \frac{C_i^k M_i V_z^k A^k}{\rho_{\text{ave}} V_z^k A^k} = \frac{C_i^k M_i}{\rho_{\text{ave}}} \quad (3.15)$$

onde i indica o *lump*, k o volume de controle e ρ_{ave} é a massa específica média da mistura (gasóleo + vapor + catalisador), calculada anteriormente e repetida aqui por conveniência, como segue:

$$\rho_{\text{ave}} = \phi_{\text{gasoleo}} \rho_{\text{gasoleo}} + \phi_v \rho_v + \phi_{\text{cat}} \rho_{\text{cat}} \quad (3.16)$$

O termo de reação Ω_i , que antes era função das concentrações, C_i , precisa agora ser escrito em função das frações mássicas Y_i . Assim, para completar a formulação é necessário reescrever a (3.3) da seguinte forma

$$C_i^* = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_{\text{cat}} K_{\text{ad},i}^r \frac{\rho_{\text{ave}}}{M_i} Y_i \quad (3.17)$$

Substituindo as Eq. (3.12)-(3.15) na Eq. (3.8), obtém-se

$$\frac{\partial Y_i}{\partial \tau} + V_r \frac{\partial Y_i}{\partial R} + V_z \frac{\partial Y_i}{\partial Z} = \frac{M_i D}{\rho_{\text{ave}} V_{\text{in}}} \Omega_i \quad (3.18)$$

A representação das equações diferenciais para as concentrações em função das frações mássicas de cada *lump* (Y_i), traz uma outra vantagem sobre a forma dimensional mostrada na Eq. (3.8). Escrevendo-se as equações para a conservação de espécies dimensionalmente (Eq. (3.8)), onde C_i é dado em kmol/m^3 é necessário o cálculo da concentração de gasóleo (C_{vgo}) na entrada do *riser* para ser utilizado como condição de contorno. Muito mais simples e também mais intuitivo é supor que a fração mássica (Y) de vgo na entrada do *riser*, é dada pela vazão mássica de gasóleo dividida pela vazão mássica total, uma vez que as vazões mássicas são sempre variáveis conhecidas (controladas) na entrada do *riser*. Desta maneira, na entrada do *riser*, a condição de contorno (ver Fig. 3.3) para a Eq. (3.18) é dada por

$$Y_{\text{vgo}} = \frac{\dot{m}_{\text{vgo}}}{\dot{m}_{\text{vgo}} + \dot{m}_v + \dot{m}_{\text{cat}}} = \frac{\dot{m}_{\text{vgo}}}{\dot{m}_{\text{total}}} \quad (3.19)$$

A fração mássica dos demais *lumps* na entrada do *riser* é zero.

Para a adimensionalização das duas equações da energia é necessário definir as seguintes variáveis adimensionais

$$\theta_{\text{cat}} = \frac{T_{\text{cat}}}{T_{\text{cat}}^{\text{in}}}; \quad \theta_{\text{gas}} = \frac{T_{\text{gas}}}{T_{\text{cat}}^{\text{in}}} \quad (3.20)$$

É possível então reescrever a Eq. (3.9) como

$$\left(\frac{\partial \theta_{\text{cat}}}{\partial \tau} + V_r \frac{\partial \theta_{\text{cat}}}{\partial R} + V_z \frac{\partial \theta_{\text{cat}}}{\partial Z} \right) = \tilde{D}_{\text{cat}} \left[\theta_{\text{cat}} - \theta_{\text{gas}} + \tilde{\Delta}_{\text{vgo}} + \tilde{\Delta}_c \right] \quad (3.21)$$

onde

$$\tilde{D}_{\text{cat}} = \frac{Dh_{\text{gs}}}{\phi_{\text{cat}} \rho_{\text{cat}} C_{p_{\text{cat}}} V_{\text{in}} T_{\text{cat}}^{\text{in}}} \quad (3.22)$$

$$\tilde{\Delta} = \frac{\Delta H \Omega M}{h_{\text{gs}}} \quad (3.23)$$

onde $T_{\text{cat}}^{\text{in}}$ é a temperatura de entrada do catalisador no *riser*.

Da mesma forma, a equação adimensional da energia para o gás toma a forma

$$\left(\frac{\partial \theta_{\text{gas}}}{\partial \tau} + V_r \frac{\partial \theta_{\text{gas}}}{\partial R} + V_z \frac{\partial \theta_{\text{gas}}}{\partial Z} \right) = \tilde{D}_{\text{gas}} (\theta_{\text{gas}} - \theta_{\text{cat}}) \quad (3.24)$$

onde

$$\tilde{D}_{\text{gas}} = \frac{Dh_{\text{gs}}}{(\epsilon_{\text{gasoleo}} \rho_{\text{gasoleo}} C_{p_{\text{gasoleo}}} + \epsilon_v \rho_v C_{p_v}) V_{\text{in}} T_{\text{cat}}^{\text{in}}} \quad (3.25)$$

O presente modelo considera que o gasóleo já entra completamente vaporizado no *riser*. Assim, para que o balanço de energia seja considerado corretamente, é preciso fazer uma correção na temperatura de entrada do catalisador que vem do regenerador. A vaporização do gasóleo que ocorre quando este, em forma de uma nuvem de gotas, entra em contato com o catalisador oriundo do regenerador, $T_{\text{cat}}^{\text{reg}}$, consome uma certa quantidade de energia que precisa ser considerada no balanço.

Uma forma simples, mas eficiente de considerar esta troca de energia é corrigir a temperatura do catalisador. Como toda a energia necessária para o processo de craqueamento catalítico ter início é proveniente da vazão mássica de catalisador que vem do regenerador, é razoável considerar-se também que toda a energia necessária para a vaporização do gasóleo também seja retirada dessa vazão mássica de catalisador. Portanto, um balanço onde a energia

necessária para vaporizar o gasóleo é retirada da vazão mássica de catalisador que passa pelo *riser* pode ser expressa como

$$\dot{m}_{\text{cat}} C_{p_{\text{cat}}} (T_{\text{cat}}^{\text{reg}} - T_{\text{cat}}^{\text{in}}) = \dot{m}_{\text{gasoleo}} \Delta H_{\text{vap}} \quad (3.26)$$

onde ΔH_{vap} é o calor de vaporização do gasóleo (kJ/kg).

Rearranjando a Eq. (3.26), a temperatura corrigida¹ de entrada do catalisador é dada por

$$T_{\text{cat}}^{\text{in}} = T_{\text{cat}}^{\text{reg}} - \frac{\dot{m}_{\text{gasoleo}} \Delta H_{\text{vap}}}{\dot{m}_{\text{cat}} C_{p_{\text{cat}}}} \quad (3.27)$$

A vazão mássica de vapor d'água não foi considerada neste balanço por dois motivos: primeiro por ser muito pequena (em torno de 8 a 10% da massa de gasóleo) e segundo porque neste modelo é considerado que o vapor d'água e o gasóleo entram no *riser* à mesma temperatura.

A troca de energia entre as duas fases necessárias para levar o gasóleo da temperatura que ele entra no *riser* ($T_{\text{vgo}}^{\text{in}}$) até a sua temperatura de vaporização ($T_{\text{vgo}}^{\text{vap}}$) foi considerada nas Eqs. (3.9) e (3.11) através do termo “ $h_{\text{gs}} \Delta T$ ” de troca de calor entre as fases gasosa e particulada.

Finalmente, com todas as variáveis apresentadas na sua forma adimensional, é possível definir as condições de contorno, mostradas esquematicamente na Fig. 3.3, para a solução numérica das Eqs. (3.8), (3.9) e (3.11)

Para as concentrações (Eq. (3.8)), observa-se que na entrada do *riser* (base), a fração mássica do *lump* vgo é a relação entre a vazão mássica de gasóleo e a vazão mássica total, enquanto que para os demais *lumps*, a fração mássica é zero, uma vez que apenas gasóleo entra no *riser*. Esta é uma condição de contorno de Dirichlet (variável prescrita). Esta condição de contorno sempre que possível, é preferida em relação à condição de contorno de Neumann (derivada prescrita). Esta condição traz uma estabilidade maior para a solução, uma vez que fixando a variável no contorno do domínio, apenas o valor especificado para a variável será possível de ocorrer neste ponto, enquanto que ao fixarmos o fluxo (derivada), um número infinito de valores para a variável é possível, mesmo permanecendo sua derivada constante, dificultando assim a convergência da solução. Se todas as condições de contorno forem de derivada prescrita, o sistema irá admitir um número infinito de soluções possíveis, podendo a solução convergir para qualquer uma delas, dependendo apenas do valor inicial das variáveis.

¹ No aplicativo desenvolvido a temperatura que deve ser informada no arquivo de entrada de dados é $T_{\text{cat}}^{\text{reg}}$

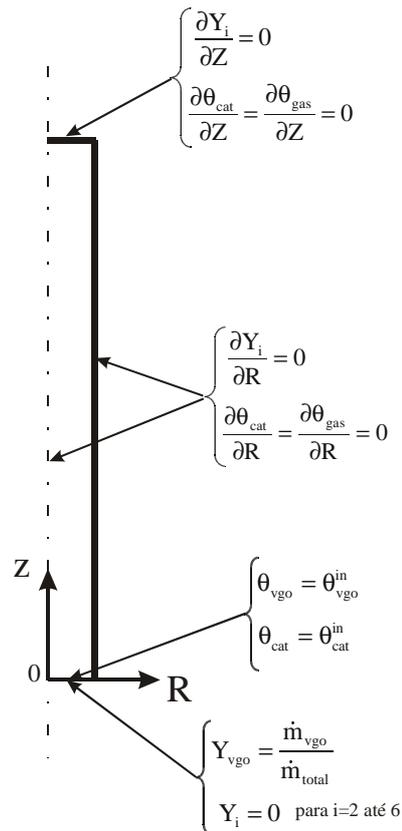


Fig. 3.3 – Condições de contorno para o modelo cinético

Nas paredes do *riser*, sabemos que estas são impermeáveis, ou seja, o fluxo de massa através das paredes é zero, de tal forma que neste ponto a condição de contorno adequada é a condição de contorno de Neumann, ou seja, uma condição de contorno na derivada da variável, que no caso deve ser zero. Também é admitido neste ponto que o *riser* é bem isolado termicamente e que o fluxo de calor perdido pelas paredes é aproximadamente zero.

No centro do *riser*, por ser a discretização feita em coordenadas cilíndricas, tem-se a condição de simetria. Do ponto de vista matemático, também teremos uma condição de contorno de fluxo zero o que implica em dizer, da mesma forma que para as paredes do *riser*, que a derivada neste ponto é nula. Embora fisicamente tenhamos duas situações bem diferentes (simetria e fluxo de massa zero), matematicamente a condição de contorno é representada da mesma forma.

Na saída do *riser*, por falta de uma condição de contorno melhor, é preciso considerar que todas as variáveis (frações mássicas e temperaturas) não estão mais variando com a coordenada *Z* (ao longo do comprimento do *riser*). Se o *riser* for suficientemente longo, de tal forma que as reações de craqueamento possam ser consideradas desprezíveis neste ponto, os gradientes nos perfis de concentrações e de temperaturas também poderão ser considerados desprezíveis,

tornado a aplicação desta condição de contorno correta. Por outro lado, se o *riser* não for suficientemente longo, esta condição de contorno irá impor um achatamento no perfil de concentrações (ou temperaturas) perto do topo do *riser*. Isto ocorre em virtude da condição de contorno de derivada nula imposta neste ponto do domínio de cálculo. Espera-se contudo que este erro seja desprezível e não prejudique os resultados da simulação, admitindo-se para tanto *risers* suficientemente longos em todas as simulações realizadas. A Fig. 3.4 mostra uma representação esquemática deste fenômeno.

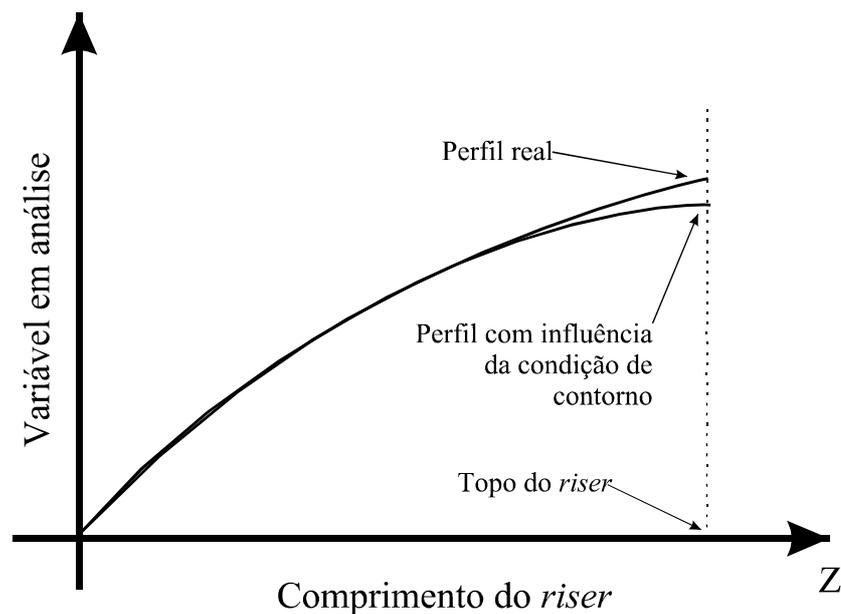


Fig. 3.4 – Influência da condição de contorno no topo de *riser*

Como foi discutido nos parágrafos anteriores e representado esquematicamente na Fig. 3.3, apenas a condição de contorno na entrada do *riser* é de variável prescrita, enquanto que todas as outras são de derivada prescrita. O fato de se ter pelo menos uma condição de contorno de variável prescrita nos garante que a solução do problema exista e seja única, porém como as outras três condições de contorno são de derivada prescrita, a solução numérica pode apresentar dificuldades de convergência, e em algumas situações específicas até levar os cálculos a divergirem.

4. VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL E SOLUÇÃO DO PROBLEMA INVERSO

4.1. Introdução

O modelo cinético com 6 *lumps* mostrado na Fig. 3.1, ou qualquer um dos outros muitos modelos discutidos na revisão bibliográfica são capazes de capturar as características cinéticas gerais da conversão de gasóleo em produtos nobres. Contudo, estes modelos cinéticos, principalmente aqueles com poucos *lumps*, cujo carregamento é caracterizado por apenas um *lump*, normalmente são específicos para um tipo de carregamento, não podendo ser utilizados em casos cujo carregamento em estudo possui características muito diferentes das do carregamento que foi utilizado na determinação das constantes cinéticas do modelo.

A cada ano, novos poços de petróleo são encontrados, e o petróleo extraído destas novas jazidas sempre possui características particulares as quais irão influenciar (de forma mais ou menos importante) nas características físicas e/ou químicas deste petróleo. Outra variante importante é o tipo de catalisador. Atualmente os catalisadores zeolíticos são os mais utilizados, porém novos catalisadores estão sempre sendo estudados, e de tempos em tempos a constituição básica dos catalisadores utilizados muda. Em ambos os casos (novos petróleos, ou novos catalisadores) sempre que uma mudança das características físicas e/ou químicas no petróleo ou no catalisador ocorrer será necessário o ajuste de um modelo cinético existente, ou então a determinação experimental de todas as constantes cinéticas do modelo.

O ajuste de um modelo cinético pode ser feito através da coleta de dados experimentais em uma unidade piloto de testes, porém um grande número de experimentos precisa ser realizado, o que implica em um grande custo de tempo e recursos. Através de um número menor de experimentos, e um programa numérico capaz de ajustar rapidamente o modelo cinético, é possível com um conjunto de dados experimentais adequado realizar o ajuste numérico de um determinado modelo cinético para um tipo específico de carregamento.

A metodologia utilizada neste trabalho, já apresentada por Souza *et al.* [71], para ajustar um modelo cinético a um determinado tipo de carregamento e/ou catalisador é baseada no método do problema inverso de estimativa de parâmetros [66].

4.2. Geometria do *riser* e refinamento da malha

Antes do detalhamento sobre a formulação do problema inverso é preciso discutir brevemente sobre o refinamento de malha. Tem-se como norma que em toda solução numérica de problemas formulados com base na solução de equações diferenciais através de métodos como diferenças finitas, volumes finitos e elementos finitos, entre outros, do ponto de vista quantitativo, quanto mais refinada a malha, melhor será a qualidade dos resultados. Esta afirmativa nem sempre é verdadeira, pois outros fatores, como por exemplo erros de aproximação de ponto flutuante acumulados durante a solução ou o tipo de elemento escolhido, podem influenciar significativamente na solução obtida. É necessário também que a razão entre as faces do elemento escolhido, neste caso um elemento retangular de largura Δr e altura Δz , seja o mais próximo possível da unidade, o que algumas vezes em virtude da geometria do problema é bastante difícil de ser conseguido.

O *riser*, como já foi mencionado antes, do ponto de vista puramente geométrico é um tubo (cilindro) de comprimento (ou altura) muito grande com relação a seu diâmetro. Em *risers* industriais esta relação entre a altura e o diâmetro do *riser* varia normalmente entre 30 e 50 vezes, porém na unidade piloto utilizada para a coleta dos dados experimentais [66] esta relação é muito maior. Como pode ser observado na Fig. 4.1 três são as possibilidades de injeção da carga (gasóleo) no *riser*: por baixo, a 4 metros da base e a 8 metros da base, constituindo-se assim três arranjos diferentes, onde o *riser* pode assumir comprimentos de 10, 14 e 18 metros respectivamente. O catalisador oriundo do regenerador é sempre injetado pela parte inferior do *riser*.

Com a geometria mostrada na Fig. 4.1, obtém-se então três relações diferentes para a razão altura/diâmetro do *riser* (200, 280 e 360 vezes). Como pode ser observado, a construção de uma malha para a discretização de uma geometria como esta fica bastante prejudicada do ponto de vista de se tentar manter uma proporção $\Delta z/\Delta r$ o mais próximo possível da unidade.

Em virtude desta dificuldade, foi criado um parâmetro de controle (*stiffness factor*) que indica qual é a relação média $\Delta z/\Delta r$ da malha. Na verdade, este parâmetro avalia a relação $\Delta z/\Delta r$ para todos os elementos de controle da malha e então calcula uma média aritmética destes valores, fornecendo como resultado um valor que indica quão distorcida está a malha analisada.

Este parâmetro pode ser verificado após cada simulação no arquivo de saída de dados do programa (solution.dat) e pode ser utilizado para medir a estabilidade e/ou qualidade da solução. Se este parâmetro for muito grande, mesmo que uma solução tenha sido conseguida, provavelmente o resultado obtido não será a melhor solução possível para o problema e um refinamento na malha deverá ser realizado para se assegurar de que a solução encontrada é realmente a solução convergida do problema. Embora se procure sempre aproximar este parâmetro da unidade, para as simulações realizadas foi suficiente manter este parâmetro menor do que 25.

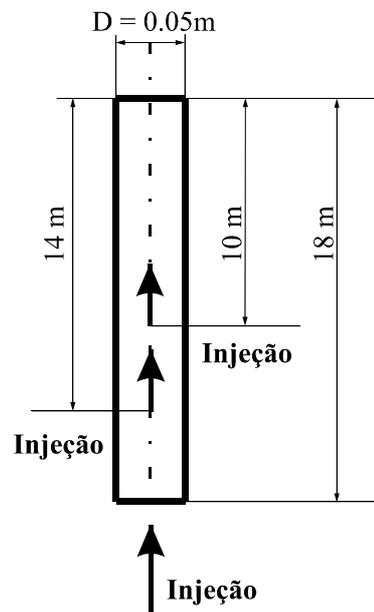


Fig. 4.1 – Geometria do *riser* da planta piloto

Em todo problema de simulação numérica, normalmente quando se está interessado em testar um novo modelo ou em resolver um problema específico, algumas vezes não é dada a devida atenção necessária à criação da malha, que, em muitas situações, crucial para a obtenção de uma solução consistente do problema. Para a geometria mostrada na Fig. 4.1, um gerador de malha onde fosse possível construir elementos do tipo retangular com $\Delta z \neq \Delta r$ seria suficiente para a solução, porém para a análise do caso com entrada lateral de gásleo (capítulo 5), perto desta região de entrada lateral faz-se necessário um refinamento da malha. Para tanto, foi construído um gerador de malha onde o *riser* é dividido ao longo de seu comprimento (altura) em cinco regiões (1-5), e em cada uma destas regiões é possível se estipular a altura e o número de pontos da malha, enquanto que na direção radial foram criadas duas zonas (a e b) permitindo também o ajuste do número de pontos e espessura de cada uma delas (ver Fig. 4.2). Desta forma, um refinamento diferenciado pode ser obtido em cada uma destas cinco regiões da malha ao

longo da altura do *riser*, enquanto que para cada uma das duas zonas é possível também um ajuste adequado do refinamento da malha.

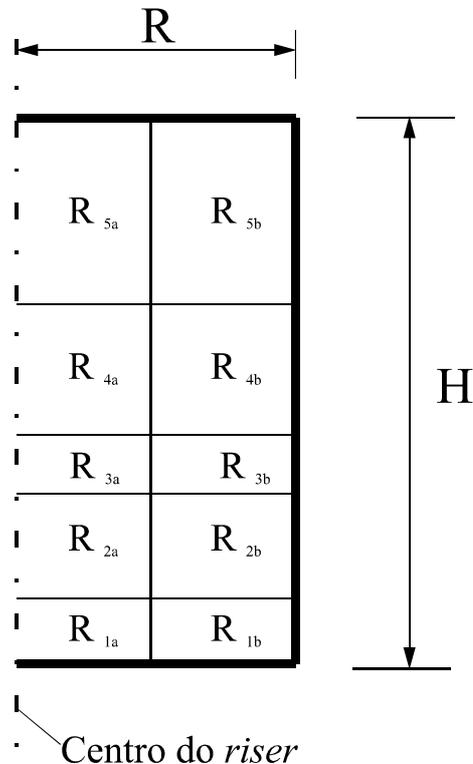


Fig. 4.2 – Regiões de refinamento da malha

Para a validação do modelo matemático, optou-se por fixar cinco regiões iguais do *riser* de tal forma que o Δz fosse o mesmo em todo o domínio de cálculo. Da mesma forma, radialmente o *riser* foi dividido em duas zonas iguais, fazendo com que o Δr também fosse uma constante ao longo do *riser*. Esta configuração foi escolhida em virtude de sua simplicidade e também para facilitar a análise do refinamento da malha. O refinamento mínimo no qual foi possível a convergência do problema foi o de dividir cada zona em 4 elementos e cada região em 24 elementos; $(4+4) \times (24+24+24+24+24)$ elementos, totalizando 960 elementos. Em seguida uma malha com $(4+4) \times (30+30+30+30+30)$ elementos (num total de 1160 elementos) foi testada. Observou-se que a diferença dos valores das frações mássicas calculadas na saída do *riser* em cada um dos casos era menor do que 1% (TABELA 4.1), de tal forma que aparentemente esta malha já seria suficiente para a solução do problema. Foi observado também que um refinamento na direção radial também acarretava uma diferença na solução na saída do *riser* de menos de 1% de tal forma que a malha escolhida para a validação do modelo foi a com 1160 elementos.

TABELA 4.1: Análise de refinamento de malha

malha	vgo	LCO	Gasolina	GLP	Gás. Comb.	Coque
$(4+4) \times (25+25+25+25+25)$	14.69	22.98	43.56	8.81	2.89	7.01
$(4+4) \times (30+30+30+30+30)$	14.78	23.03	43.4	8.86	2.87	7.04
diferença	-0.61%	-0.22%	-0.37%	-0.57%	0.69%	-0.43%
$(4+4) \times (30+30+30+30+30)$	14.69	22.98	43.56	8.81	2.89	7.01
$(5+5) \times (30+30+30+30+30)$	14.80	23.00	43.37	8.85	2.87	7.03
diferença	-0.14%	0.13%	0.07%	0.11%	0.00%	0.14%

4.3. Solução do problema inverso

Inicialmente é necessária a definição de algumas variáveis adicionais. Seja $f(\vec{q}, \vec{u})$ uma função que represente matematicamente as variáveis de saída do modelo (concentrações dos *lumps* e temperatura de reação na saída do *riser*), \vec{q} o vetor de constantes de ajuste a ser determinado e \vec{u} todas as demais variáveis do modelo matemático. Na verdade, do ponto de vista computacional, $f(\vec{q}, \vec{u})$ representa as saídas (valores das variáveis em análise na saída do *riser*) calculadas pelo aplicativo computacional desenvolvido neste trabalho, ou seja, $f(\vec{q}, \vec{u})$ é o aplicativo desenvolvido utilizado para calcular o valor de uma determinada variável de interesse, como por exemplo, a fração mássica de gasolina na saída do *riser*.

Com estas definições é possível escrever um sistema de equações não lineares dado por:

$$\vec{f}(\vec{q}, \vec{u}) = \vec{b} \quad (4.1)$$

onde \vec{b} é o vetor com o valor dos dados experimentais conhecidos das variáveis em análise na saída (topo) do *riser*, e $\vec{f}(\vec{q}, \vec{u})$ um vetor de funções $f(\vec{q}, \vec{u})$, onde $\vec{q} = q_i$ são as incógnitas.

A solução da Eq. (4.1) será um vetor cujos componentes são as constantes de ajuste (\vec{q}) para um determinado vetor de condições operacionais (dados experimentais) conhecido (\vec{b}). Resolvendo a Eq. (4.1) para “n” diferentes condições experimentais conhecidas é possível determinar “n” diferentes vetores de constantes de ajuste (\vec{q}), cada um deles específico para uma condição operacional analisada. O vetor de constantes de ajuste geral, \vec{q}_{ave} , foi obtido através do cálculo da média aritmética das “n” soluções obtidas, assim

$$\vec{q}_{ave} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \vec{q}_i \quad (4.2)$$

O número de constantes de ajuste e a localização destas constantes dentro do modelo matemático irão depender do número de variáveis conhecidas (determinadas por experimento) na saída do *riser*, e também do próprio modelo matemático em si.

Dos dados experimentais disponíveis [67], são conhecidos na saída do *riser*, as frações mássicas para os 6 *lumps* do modelo cinético e a temperatura de reação neste ponto. Desta forma é possível formular o problema inverso de estimativa de parâmetros utilizando-se para tanto um vetor com sete constantes de ajuste (6 concentrações e uma temperatura). Contudo, a melhor configuração conseguida, ou seja, a formulação que apresentou uma maior facilidade na solução do sistema não linear de equações representado aqui pela Eq. (4.1), foi conseguido com apenas 6 constantes de ajuste. Cinco destas constantes foram colocadas multiplicando as constantes pré-exponenciais das reações de conversão do gasóleo (reações de segunda ordem) enquanto que uma sexta constante de ajuste foi colocada multiplicando a entalpia de reação do gasóleo.

A formulação do problema com sete constantes de ajustes, seis multiplicando as constantes cinéticas, e uma multiplicando a entalpia de reação do gasóleo, apresentou um sério problema de convergência, e na maioria das tentativas para resolver a Eq. (4.1), a solução divergiu. Este problema pode provavelmente ser explicado como sendo puramente uma dificuldade numérica na solução do sistema de equações. Como o modelo possui 6 *lumps*, e apenas as reações de conversão do gasóleo são de segunda ordem, existem apenas 5 constantes pré-exponenciais para reações de segunda ordem. Todas as demais constantes foram determinadas para descrever reações de primeira ordem. O que ocorre, é que as constantes pré-exponenciais para as reações de segunda ordem possuem um valor numérico muito maior (pelo menos três ordens de grandeza) do que as constantes pré-exponenciais para as reações de primeira ordem. Com isto, a matriz de coeficientes que será formada com o sistema de equações representado pela Eq. (4.1) torna-se muito “rígido” (*stiff*), dificultando assim a sua solução, e como foi observado, divergindo na maioria dos casos.

Para que as constantes de ajuste sejam incorporadas ao modelo matemático, possibilitando assim a solução do problema inverso de estimativa de parâmetros, as Eqs. (3.4) e (3.9) necessitam ser reescritas, respectivamente, como

$$\begin{cases} K_{ij}^r = K_{ij} e^{\left(\frac{-E_{ij}}{RT_{cat}}\right)} & \text{para } i \neq 1, \\ K_{ij}^r = q_j K_{ij} e^{\left(\frac{-E_{ij}}{RT_{cat}}\right)} & \text{para } i = 1 \text{ e } j = 1..5 \end{cases} \quad (4.3)$$

e

$$\epsilon_{\text{cat}} \rho_{\text{cat}} C_{p_{\text{cat}}} \left(\frac{\partial T_{\text{cat}}}{\partial t} + v_r \frac{\partial T_{\text{cat}}}{\partial r} + v_z \frac{\partial T_{\text{cat}}}{\partial z} \right) = h_{\text{gs}} (T_{\text{cat}} - T_{\text{gas}}) + \left[(q_6 \Delta H_{\text{gasoleo}}) \Omega_{\text{gasoleo}} M_{\text{gasoleo}} + (\Delta H_c) \Omega_c M_c \right] \quad (4.4)$$

Deve ser observado nas equações acima, a inclusão das constantes q_j na Eq. (2.3) e a constante q_6 na Eq. (2.4).

4.4. Validação do modelo matemático

Dos dados experimentais [67], estão disponíveis informações de 27 condições operacionais diferentes, cada uma delas com um mínimo de 2 e um máximo de 6 repetições. Destas, 9 condições operacionais (escolhidas aleatoriamente de tal forma a representar, da melhor forma possível, todos os dados experimentais disponíveis) foram utilizadas para determinar o vetor de constantes de ajuste (\vec{q}_{ave}). Para tanto a Eq. (4.1) foi resolvida nove vezes, e com as nove soluções obtidas, \vec{q}_{ave} foi calculado através da Eq. (4.2). Em seguida, as 18 condições operacionais restantes foram utilizadas para validar o modelo ajustado.

A TABELA 4.2 traz um resumo das condições operacionais gerais para todas as simulações de validação realizadas.

TABELA 4.2: Características gerais de operação da unidade durante a otimização do *riser*

Carregamento	
Vazão mássica de gasóleo (kg/h)	170
Vazão mássica de vapor d'água (kg/h)	11
Pressão na entrada do <i>riser</i> (bar)	2.5
Parâmetros físicos	
Massa específica do catalisador (kg/m ³)	1400
Calor específico do catalisador (kJ/kg K)	1.09
Massa específica do gasóleo (kg/m ³)	26
Massa específica do vapor d'água (kg/m ³)	0.7
Calor específico do vapor d'água (kJ/kg K)	2.0
Temperatura de entrada do vapor d'água (°C)	210 – 225 (a mesma do gasóleo)
Viscosidade da fase gasosa (kg/m s)	1.4×10^{-5}
Coefficiente de troca térmica entre as fases (kJ/s K)	1×10^3

Os dados complementares específicos de cada um dos 27 testes podem ser verificados na TABELA 4.3 e na TABELA 4.4.

As condições operacionais para as 9 simulações de ajuste das constantes estão resumidas na TABELA 4.3.

TABELA 4.3: Constantes de ajuste calculadas para 9 corridas experimentais selecionadas

corrida	COR*	H (m)	T _{reac} (°C)	T _{cat} (°C)	T _{vgo} (°C)	\vec{q}^T
216G	9.1	10	550	680	212	{2.025 3.548 9.669 3.315 4.162 0.405}
216Z	8.7	14	550	700	218	{2.081 3.805 12.924 5.035 4.297 0.543}
216R	8.6	18	550	720	223	{1.620 3.119 8.955 4.728 3.210 0.716}
216F	7.4	10	540	720	212	{4.675 7.082 18.152 7.393 8.244 0.894}
216W	8.2	14	540	700	218	{3.500 6.323 17.371 6.146 6.891 0.620}
216M	8.9	18	540	680	223	{2.555 4.801 13.745 4.715 5.869 0.510}
216B	8.2	10	530	700	213	{2.357 3.597 9.038 2.780 4.058 0.884}
216U	7.0	14	530	720	218	{4.856 7.489 22.069 7.831 8.672 1.015}
216J	8.5	18	530	680	221	{3.274 5.988 17.220 4.761 7.281 0.600}

* relação entre a vazão mássica de catalisador e a vazão mássica de gasóleo.

A Fig. 4.3 traz uma representação esquemática da relação entre os diversos vetores de constantes de ajuste calculados. Nesta figura é possível observar que praticamente todas as curvas de constantes (cada uma representando um vetor \vec{q}) possuem a mesma forma e em apenas um ou dois casos ocorre de duas curvas se sobreporem, indicando que o ajuste das constantes é consistente, uma vez que as curvas de constantes específicas de cada condição operacional são na verdade um múltiplo da curva média calculada.

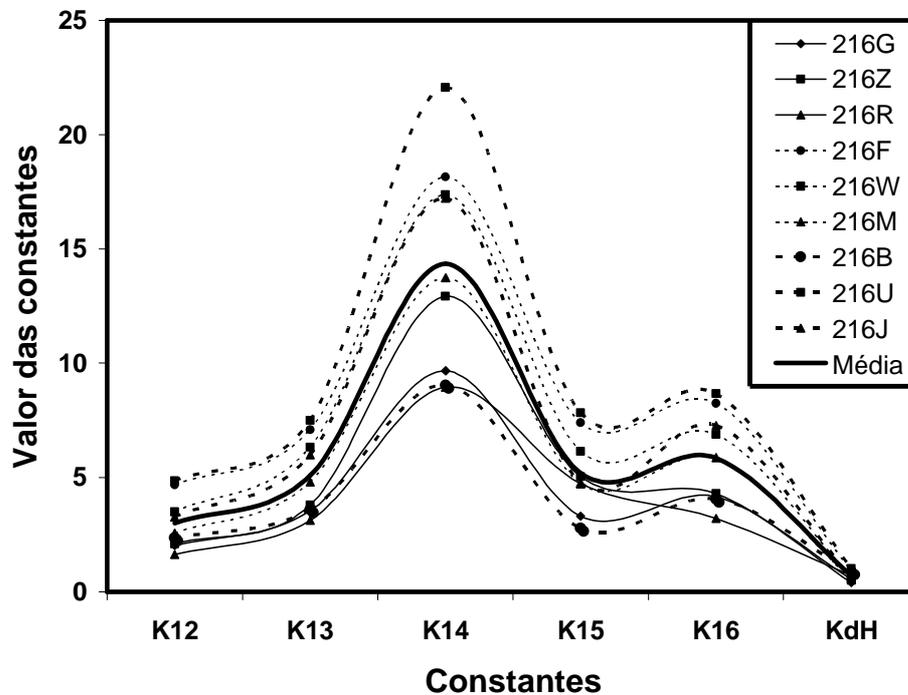


Fig. 4.3 – Constantes de ajuste

Com o vetor de constantes de ajustes dado pela Eq. (4.5), todos os 27 casos conhecidos (dados experimentais) foram simulados de tal forma a permitir uma análise da capacidade do

modelo criado de reproduzir corretamente os valores das variáveis em análise (frações mássicas e temperaturas) na saída do *riser*. A TABELA 4.4 traz as condições operacionais das outras 18 corridas experimentais realizadas.

O vetor resultante de constantes de ajuste é dado por

$$\vec{q}_{ave}^T = \{2.994 \ 5.084 \ 14.349 \ 5.189 \ 5.854 \ 0.687\} \quad (4.5)$$

Nas corridas experimentais realizadas foram fixados 3 comprimentos de *riser* (10 m, 14 m e 18 m), 3 temperaturas de entrada do catalisador (680 °C, 700 °C e 720 °C) e 3 temperaturas de reação na saída do *riser* (530 °C, 540 °C e 550 °C).

TABELA 4.4: Condições operacionais para as 18 corridas de validação

corrida	COR*	H (m)	T _{reac} (°C)	T _{cat} (°C)	T _{vgg} (°C)
216Y	9.4	14	550	680	218.5
216P	8.6	18	550	680	223.5
216H	8.5	10	550	700	212.7
216Q	8.6	18	550	700	223.0
216I	7.9	10	550	720	212.25
216AA	8.4	14	550	720	218.0
216D	8.5	10	540	680	212.0
216V	8.9	14	540	680	219.0
216M	8.9	18	540	680	223.5
216E	8.2	10	540	700	213.0
216N	8.1	18	540	700	224.0
216X	7.6	14	540	720	219.5
216O	7.7	18	540	720	223.5
216A	8.0	10	530	680	212.5
216S	8.2	14	530	680	218.3
216T	7.7	14	530	700	218.7
216K	7.6	18	530	700	223
216C	7.2	10	530	720	212.7
216L	6.9	18	530	720	223.0

* relação entre a vazão mássica de catalisador e a vazão mássica de gasóleo.

A primeira análise feita foi com relação à influência do comprimento do *riser* na conversão de gasóleo. A Fig. 4.4 mostra essa influência da altura do *riser* para o caso onde a temperatura de reação¹ é de 550 °C (temperatura medida na saída do *riser*) enquanto que o catalisador entra no *riser* a 680 °C. A concordância entre os resultados numéricos e os resultados experimentais é boa, e em todos os casos, a tendência da curva é captada pelo modelo numérico. No entanto os erros relativos chegam perto dos 15% para o GLP na situação onde o *riser* possui

¹ A fixação da temperatura de reação refere-se apenas para as tomadas experimentais, uma vez que esta temperatura é um dado de saída do modelo de simulação e não pode ser fixado.

18 m. Visualmente a maior discrepância observada é a do óleo de ciclo leve (LCO), porém como as frações mássicas neste caso são maiores (em torno de 25%) um erro de 2 a 3% na predição numérica acarreta um erro relativo menor; da ordem de 10% para o LCO.

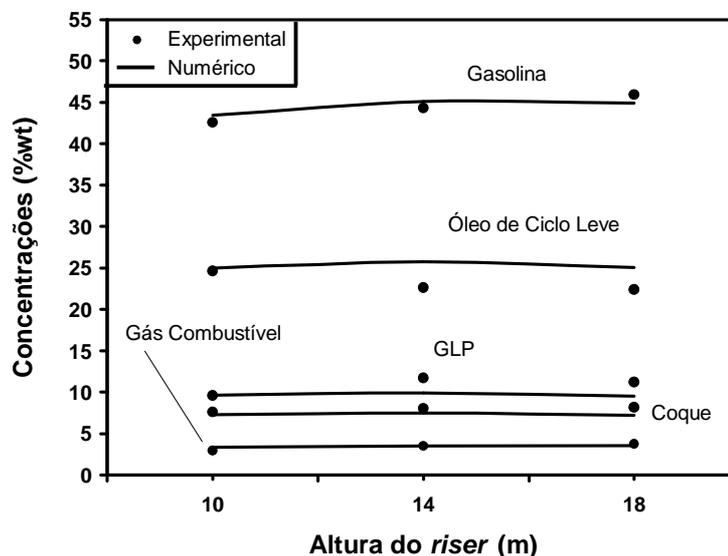


Fig. 4.4 – Concentrações como função da altura do *riser* ($T_{\text{reac}} = 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{cat}} = 680 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Para o caso em que a temperatura de reação é de $530 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 4.5), os resultados da comparação são ainda melhores, porém novamente observa-se a dificuldade do modelo em prever o comportamento do LCO.

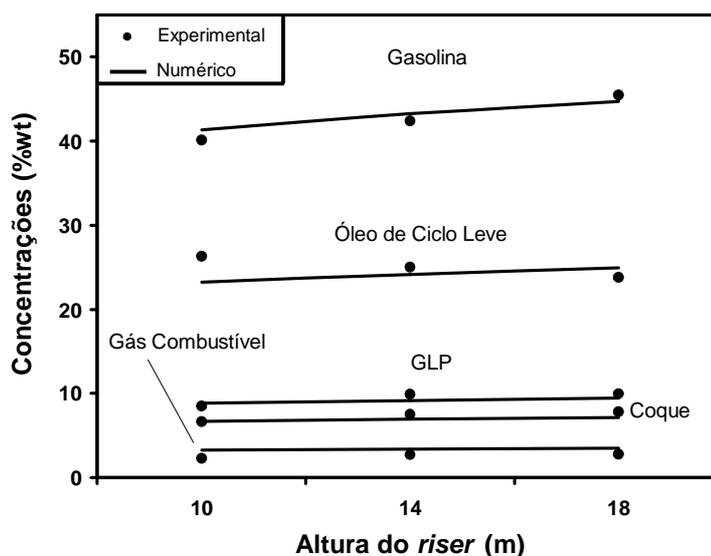


Fig. 4.5 – Concentrações como função da altura do *riser* ($T_{\text{reac}} = 530 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{cat}} = 680 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Aparentemente a tendência de aumento da conversão de LCO não é captada pelo modelo matemático que mostra uma tendência a queda na concentração de LCO na saída do *riser*.

Todavia o erro relativo dentro da faixa dos experimentos realizados não ultrapassa os 12% e na verdade é menor do que o erro relativo para o gás combustível. Em todos os demais casos, os valores calculados numericamente acompanham corretamente as curvas de tendência geradas com os dados experimentais, demonstrando a capacidade do modelo de captar, ainda que de forma qualitativa, as tendências experimentadas pela unidade para várias condições operacionais diferentes. A próxima análise realizada é com respeito a influência da temperatura de entrada do catalisador no *riser*. A Fig. 4.6 mostra o comportamento da unidade para o caso de um *riser* com 10 m de altura e temperatura de reação de 550°C. Neste pode ser observado que novamente a solução numérica descreve qualitativa e quantitativamente bem a conversão de gás-óleo na saída do *riser*.

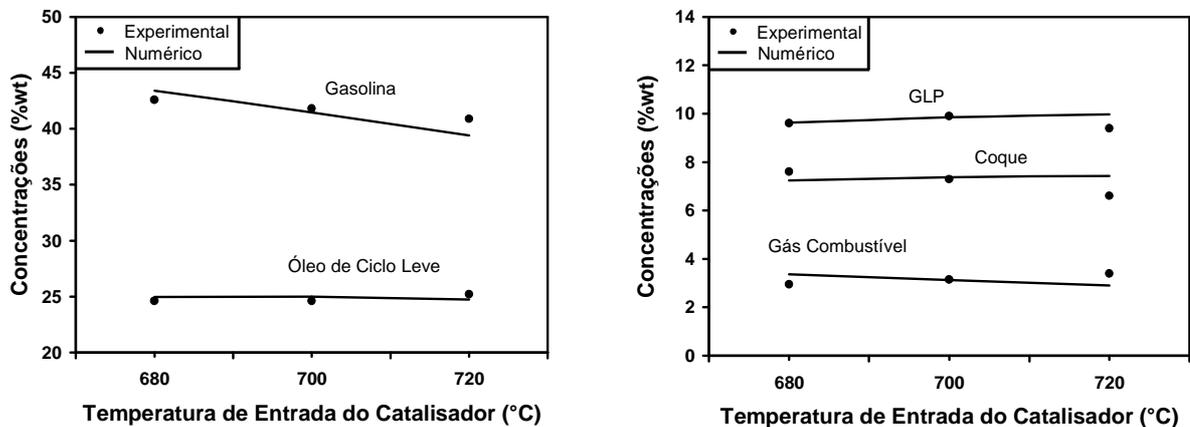


Fig. 4.6 – Concentrações como função da temperatura de entrada do catalisador ($T_{\text{reac}} = 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 10 \text{ m}$)

A Fig. 4.7 mostra a mesma comparação feita na Fig. 4.6, porém agora a temperatura de reação é fixada em 540°C. Novamente a boa concordância entre os valores experimentais e calculados é visivelmente satisfatória.

A análise da influência da temperatura de reação pode ser observada na Fig. 4.8. Nesta figura são mantidos constantes a temperatura de entrada do catalisador a 680 °C e o comprimento do *riser* em 18 m. É interessante observar nesta na Fig. 4.8, que o *lump* GLP apresenta uma discrepância bastante significativa para o caso da temperatura de reação de 550 °C porém conforme essa temperatura aumenta, aparentemente os valores calculados das frações mássicas dos *lumps* GLP tendem a aproximar-se dos valores experimentais calculados. Isto deve-se provavelmente ou fato de que embora a temperatura de reação seja uma variável de entrada (controle) nos experimentos, esta é uma saída do modelo numérico e por esta razão não pode ser fixada, mas sim deve ser calculada. A Fig. 4.8 (a esquerda) compara os valores calculados da

temperatura de reação, a qual é na verdade a temperatura da mistura na saída do *riser*, com os valores estipulados (530 °C, 540 °C e 550 °C) para os experimentos.

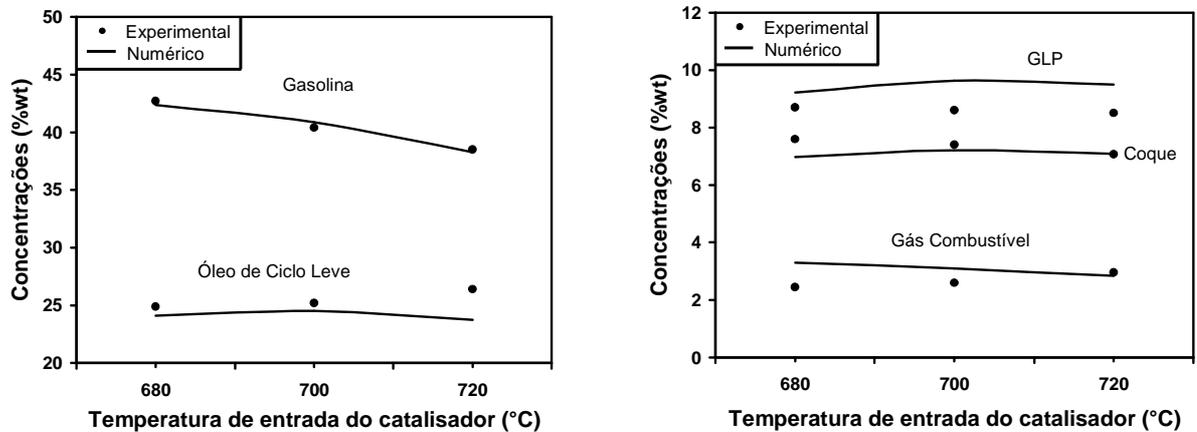


Fig. 4.7 – Concentrações como função da temperatura de entrada do catalisador ($T_{\text{reac}} = 540 \text{ °C}$ e $H = 10 \text{ m}$)

A análise visual que pode ser feita através das Fig. 4.4 - Fig. 4.8 demonstra a boa concordância entre os valores obtidos experimentalmente e os calculados numericamente. No entanto, é necessário que a ordem de grandeza dos erros associados seja quantificada de forma mais precisa. Para realizar este estudo é preciso primeiramente definir um parâmetro de análise, que no caso é o erro relativo dado pela seguinte equação

$$E_{\text{rel}} = \frac{\gamma_{\text{exp}} - \gamma_{\text{cal}}}{\gamma_{\text{exp}}} \quad (4.6)$$

onde E_{rel} é o erro relativo calculado e γ assume o valor da variável em análise (Y_{vgo} , Y_{lco} , etc).

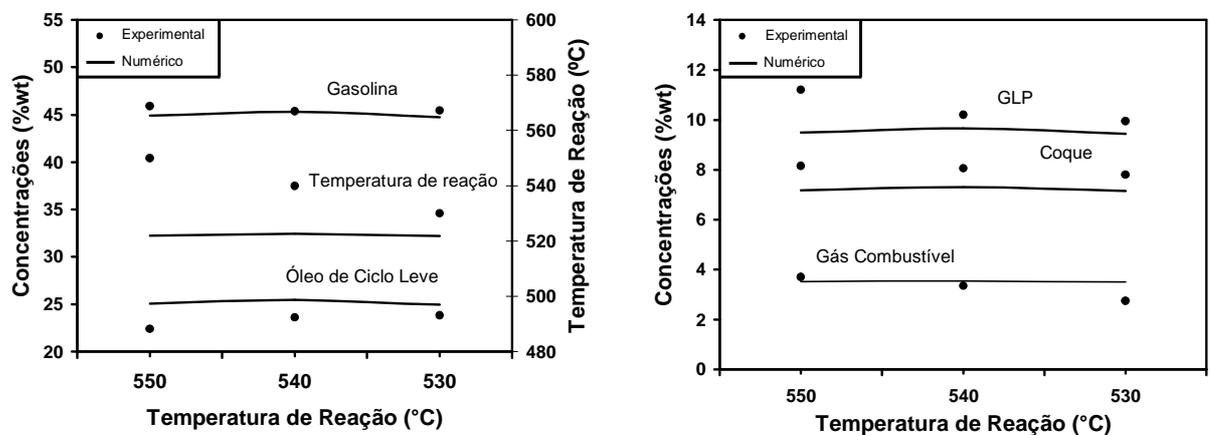


Fig. 4.8 – Concentrações como função da temperatura de reação ($T_{\text{cat}} = 680 \text{ °C}$ e $H = 18 \text{ m}$)

A Fig. 4.9 traz os erros relativos calculados do *lump* gasolina para todos os 27 testes

realizados, e como pode ser observado nesta figura, o erro mantém-se praticamente sempre abaixo dos 5%, indicando uma concordância qualitativamente satisfatória entre os valores calculados e os dados experimentais. Esta constatação vem a confirmar a capacidade (ver Fig. 4.4 - Fig. 4.8) do método em captar precisamente as variações sofridas na fração mássica de gasolina obtida na saída do *riser* em função de mudança nas condições operacionais da unidade de FCC.

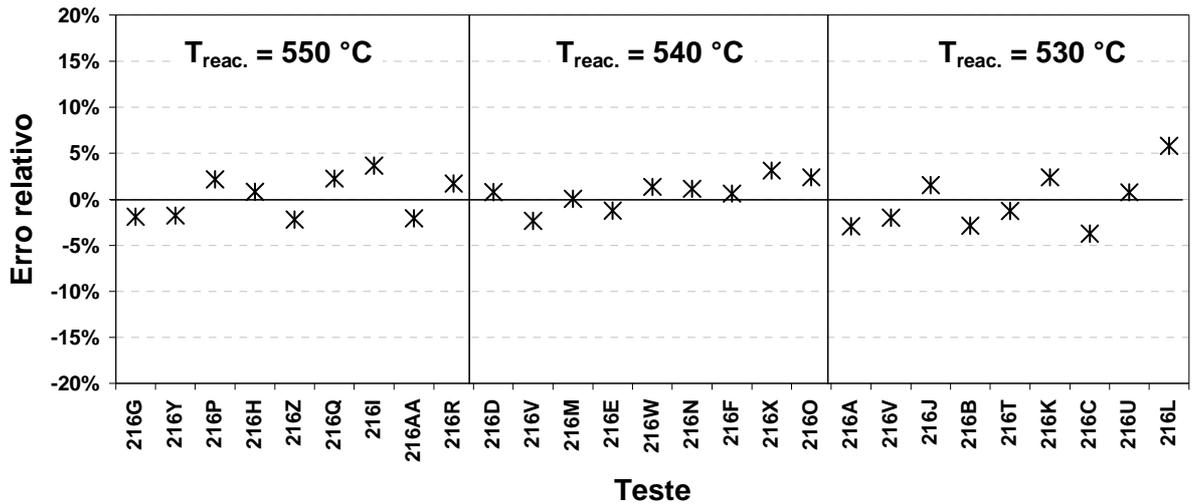


Fig. 4.9 – Erro relativo para o *lump* gasolina

Os erros relativos para o LCO e o GLP, mostrados na Fig. 4.10 e na Fig. 4.11, respectivamente, encontra-se dentro da casa dos 20%.

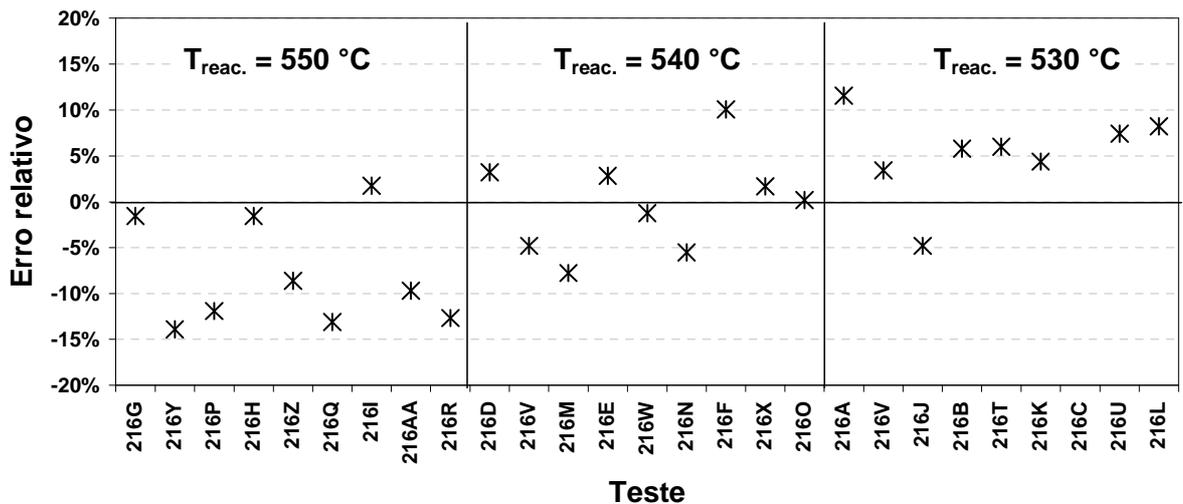


Fig. 4.10 – Erro relativo para o *lump* LCO

Para todos os *lumps*, incluindo a gasolina, o LCO e o GLP, a diferença encontrada entre os dados experimentais e os valores calculados na saída do *riser*, encontram-se sempre entre 1%

e 3% da fração mássica total. No entanto, para o cálculo dos erros relativos calculados pela Eq. (4.6), quanto maiores forem as frações mássicas do *lump* em análise, menor será o seu erro relativo, desta forma é esperado que os erros relativos calculados para os demais *lumps* (além do *lump* gasolina) sejam maiores, visto que a gasolina é o *lump* com a maior fração mássica na saída do *riser* ($\approx 40\%$).

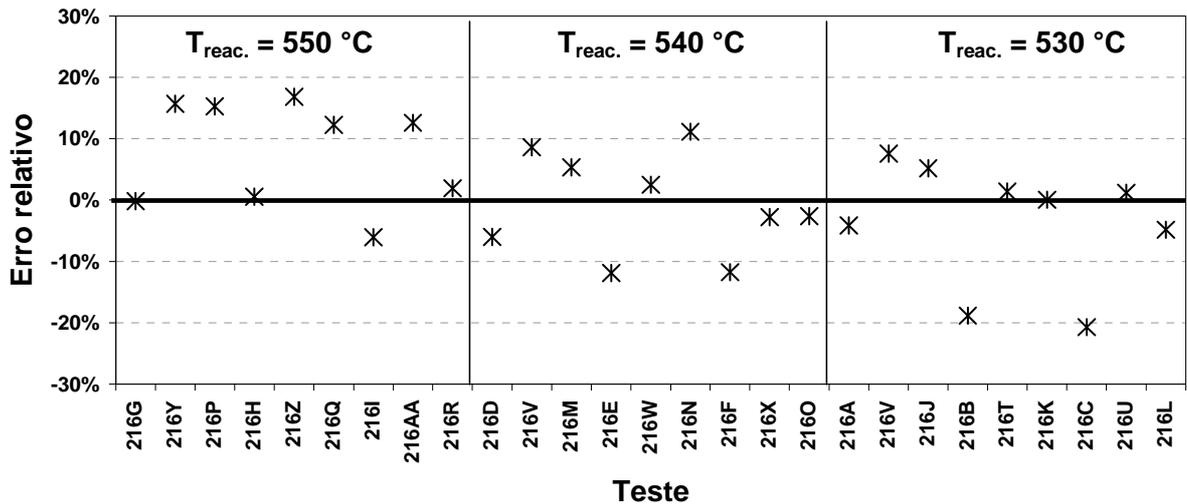


Fig. 4.11 – Erro relativo para o *lump* GLP

4.5. Solução completa de um caso

Esta seção tem por objetivo apresentar uma solução completa obtida com o modelo já devidamente validado. Na tentativa de caracterizar a versatilidade do aplicativo desenvolvido em simular qualquer unidade (*riser*) de FCC que possa vir ser objeto de estudo, foi escolhida para esta análise, não uma unidade piloto como foi feito na validação do modelo, mas sim uma unidade de FCC em escala industrial. A unidade escolhida foi a apresentada por Gao *et. al.* [24, 25], cujas condições operacionais e a geometria do *riser* são apresentadas na TABELA 4.5.

Observa-se na TABELA 4.5 que as condições operacionais desta unidade diferem em muito da unidade piloto utilizada para o ajuste e validação do modelo matemático, porém como não estão disponíveis dados a respeito do tipo de catalisador, bem como do tipo de carregamento, na unidade escolhida [24, 25], foi admitido a utilização das condições operacionais e geometria de *riser* mostradas na TABELA 4.5, porém com a mesma carga e catalisador utilizado no ajuste do modelo. Em virtude da geometria simples do *riser* e também do fato de o modelo fluidodinâmico considerar um escoamento incompressível, laminar no interior de um duto vertical, para a presente simulação (sem entrada lateral e em regime permanente) os perfis de

velocidade ao longo do eixo de simetria do *riser* são conhecidos¹ e não serão aqui mostrados. Portanto, apenas o campo vetorial de velocidades e a malha utilizada na simulação são mostrados na Fig. 4.12. Foi utilizada uma malha com 1560 volumes.

TABELA 4.5: Características gerais de operação de uma unidade industrial [25]

Geometria	
Altura	32.8 (m)
Diâmetro	0.6 (m)
Carregamento	
Vazão mássica de gasóleo	12744 (kg/h)
Temperatura de entrada do gasóleo	320 (°C)
Vazão mássica de vapor d'água	442.4 (kg/h)
Temperatura de entrada do vapor d'água	320 (°C)
Vazão mássica de catalisador	62445.6 (kg/h)
Temperatura de entrada do catalisador	567 (°C)
Relação catalisador/gasóleo	4.9
Pressão na entrada do <i>riser</i>	2.5 (bar)
Parâmetros físicos	
Massa específica do catalisador	1560 (kg/m ³)
Calor específico do catalisador	1.097 (kJ/kg K)
Massa específica do gasóleo	22 (kg/m ³)
Massa específica do vapor d'água	0.7 (kg/m ³)
Calor específico do vapor d'água	2.0 (kJ/kg K)
Viscosidade da fase gasosa	2.0×10 ⁻⁵ (kg/m s)
Coefficiente de troca térmica entre as fases	1.0×10 ³ (kJ/s K)

A primeira análise realizada com a simulação da unidade apresentada na TABELA 4.5 é com relação aos perfis de concentrações (frações mássicas) de cada um dos 6 *lumps* do modelo. As concentrações são apresentadas na Fig. 4.13 em função da altura do *riser*. Observa-se nesta figura que as reações ocorrem logo nos primeiros metros do *riser*, e a partir de um certo ponto elas tendem a diminuir de intensidade fazendo com que os perfis de concentração variem muito pouco (comparativamente com a região próxima a entrada) ao longo do *riser*. É importante ressaltar que embora o presente modelo cinético admita reações secundárias², estas não são fortes o suficiente para captar o *overcracking* responsável pela diminuição na fração mássica de gasolina que pode ocorrer se o tempo de contato do catalisador com o gasóleo for suficientemente grande.

¹ Parabólico com velocidade máxima no centro do *riser* igual a duas vezes a velocidade média na seção transversal.

² Referem-se a formação de produtos a partir de produtos formados da conversão de gasóleo; por exemplo, gasolina formada a partir do LCO ou GLP formado a partir da gasolina e do LCO.

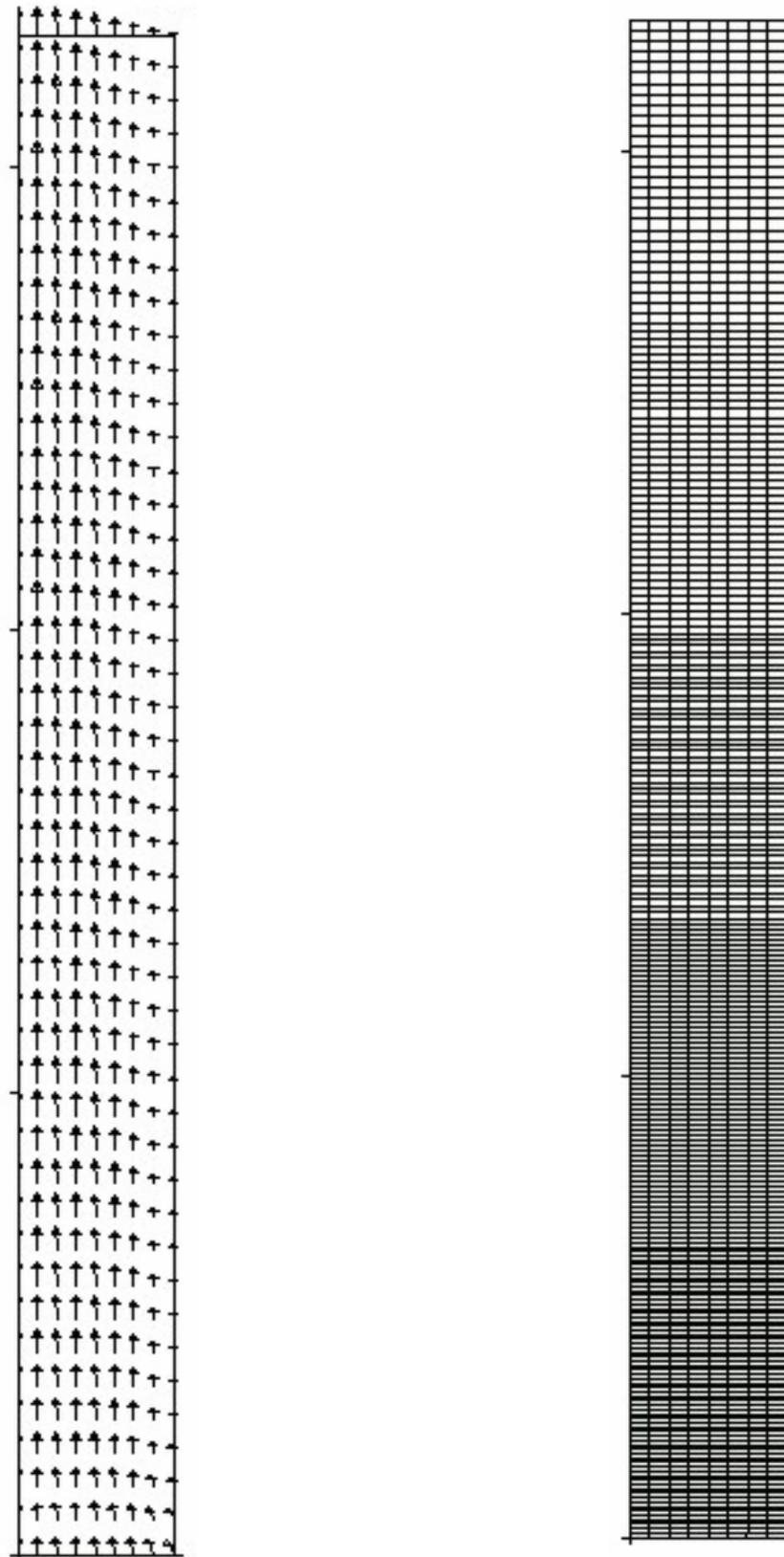


Fig. 4.12 – Campo bidimensional de velocidades (a esquerda) e malha (a direita)

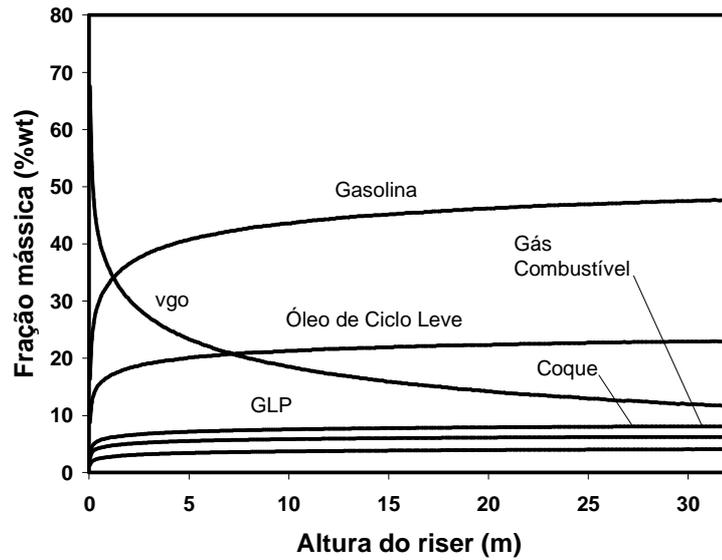


Fig. 4.13 – Perfis de concentração ao longo do *riser*

Os perfis de temperatura para a fase gasosa (gasóleo mais vapor) e para a fase particulada (catalisador) são mostrados na Fig. 4.14. Observa-se na Fig. 4.14 a capacidade do modelo de prever a troca térmica entre as duas fases. Na base do *riser* ($H = 0$ m), o catalisador está a aproximadamente 560 °C enquanto que o gasóleo neste ponto do *riser* está a aproximadamente 320 °C (para a presente simulação). Logo nos primeiros metros do *riser* esta situação inicial é bastante modificada e ambas as temperaturas tendem para um valor comum, que é na verdade a temperatura de reação mencionada anteriormente durante a validação do modelo.

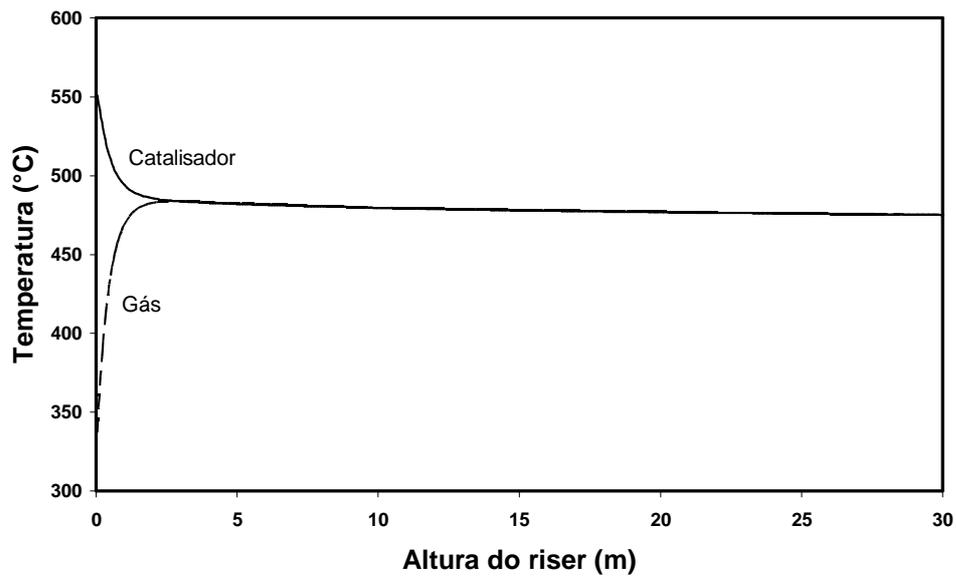


Fig. 4.14 – Perfis de temperatura ao longo do *riser*

O ponto onde as duas curvas se encontram depende diretamente do coeficiente de troca térmica entre as fases (h_{gs}), enquanto que a temperatura final é função do balanço térmico entre as massas da fase gasosa e da fase particulada. Mesmo que o coeficiente de troca térmica entre as fases (h_{gs}) não possa ser estimado com precisão (este é um dado de entrada que precisa ser informado ao programa), este não irá afetar significativamente a conversão final obtida na saída do *riser*, visto que as curvas de concentrações, assim como as de temperatura, tendem a se estabilizar depois de um certo comprimento de *riser*. Este coeficiente (h_{gs}) irá influenciar os perfis de concentração e temperatura apenas nos primeiros metros do *riser* (a menos é claro que o *riser* não seja suficientemente longo), não afetando a conversão final na saída do *riser*, que é normalmente o objeto de análise da simulação.

A Fig. 4.15 mostra os campos bidimensionais de concentrações para os *lumps* de vgo, gasolina e GPL. Nesta figura são mostradas as concentrações (frações mássicas) de cada *lump* em cada volume de controle, ou seja, é calculado para cada volume de controle, a massa do *lump* em análise dividida pela massa total de gásóleo. Desta forma o campo bidimensional de concentrações mostrado na Fig. 4.15 é calculado pela equação

$$Y_i^k = \frac{\dot{m}_i^k}{\dot{m}_{total}^k} \quad (4.7)$$

onde, Y_i^k e \dot{m}_i^k são a fração mássica e a vazão mássica do componente i no volume k , respectivamente e \dot{m}_{total}^k é a soma das vazões mássicas de todos os *lumps* no volume k .

Na Fig. 4.15 pode ser observado a influência da parede na conversão do gásóleo (e/ou formação dos produtos). Como a velocidade calculada próxima a parede do *riser* tende a zero, surge um perfil de velocidades parabólico no qual a velocidade é nula na parede e aproximadamente 2 vezes a velocidade média da seção transversal no centro do *riser*. Esse perfil de velocidades faz com que o gásóleo que entra pela base do *riser* tenda a se concentrar mais ao centro do *riser*, de tal forma que perto da parede praticamente não exista gásóleo para ser convertido em produtos. O pouco de gásóleo que fica na região próxima a parede do *riser* é praticamente todo convertido em produtos, uma vez que como no presente modelo a porosidade é constante, a quantidade de catalisador é igual em todo o domínio de cálculo. Isto faz com que uma alta concentração de catalisador em contato com pouco gásóleo propicie uma conversão altíssima nessa região. Observa-se na Fig. 4.15a que a concentração de gásóleo junto a parede na saída do *riser* é praticamente nula enquanto que a concentração de gasolina e GLP (Fig. 4.15b e Fig. 4.15c) é máxima neste ponto. Deve ser notado que o fato de a conversão ser

máxima junto a parede não indica que a vazão mássica que passa neste ponto é maior do que a vazão mássica que passa pelo centro do *riser*. Na verdade ocorre exatamente o contrário.

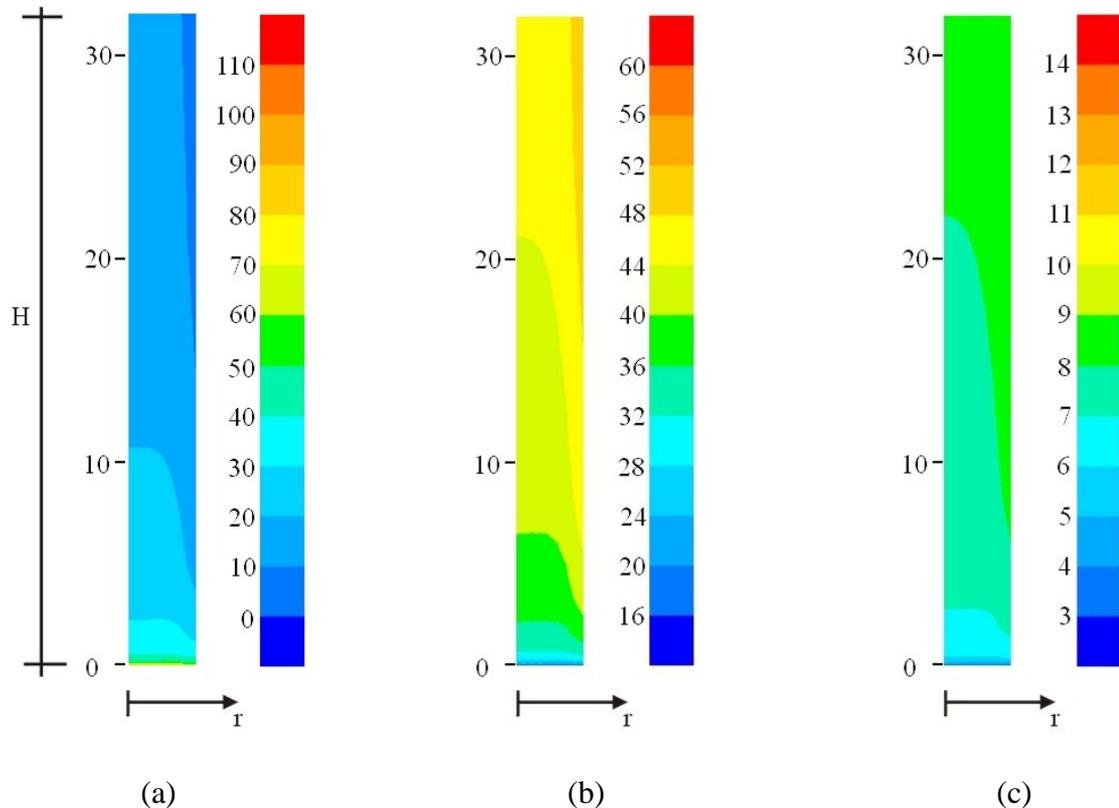


Fig. 4.15 – Campo bidimensional de concentrações: (a) vgo (b) gasolina (c) GLP

O mesmo fenômeno de maior conversão ocorrendo no centro do *riser* também pode ser observado em uma unidade industrial, porém neste caso por razões um pouco diferentes das mencionadas no parágrafo acima. Em uma unidade industrial, como o catalisador é uma partícula, ele não se comporta perfeitamente como um fluido movendo-se no interior do *riser*. Na parede do *riser*, por exemplo, a velocidade do particulado não é zero, pois ao chocar-se com a parede o particulado além de perder parte de sua velocidade (e energia) muda abruptamente de direção de escoamento. Este fenômeno faz com que comece a ocorrer uma grande concentração de catalisador perto das paredes do *riser* de tal forma que, dependendo das condições de operação da unidade (vazões mássicas de ambas as fases), ocorre um escorregamento do catalisador junto à parede do *riser*, formando desta forma um perfil negativo de velocidade para o particulado nesta região. Assim, a porosidade junto a parede diminui devido ao acúmulo de catalisador, fazendo com que, como no modelo proposto, mas por razões diferentes, o gásóleo tenda a se concentrar mais ao centro do *riser*, ficando pouco gásóleo perto da parede propiciando assim uma maior conversão nessa região.

Da mesma forma, as concentrações para os *lumps* LCO, Gás Combustível e Coque são

mostrados na Fig. 4.16

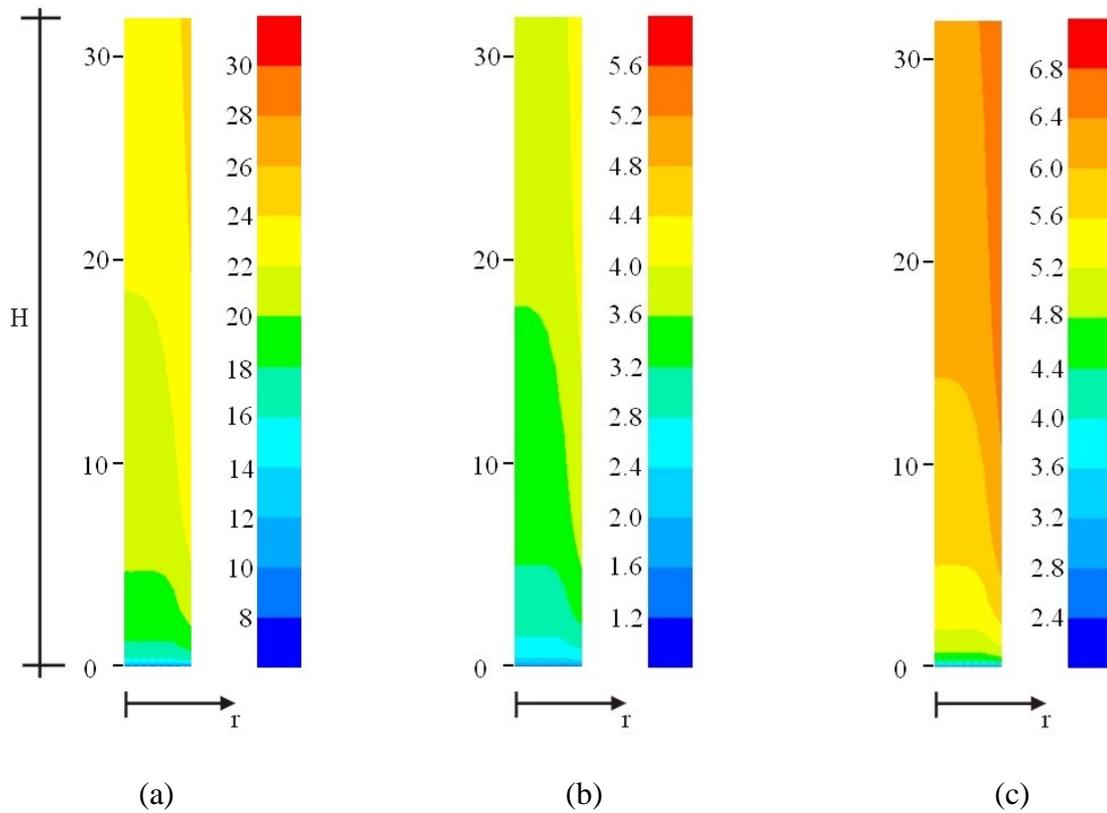


Fig. 4.16 – Campo bidimensional de concentrações: (a) LCO (b) Gás Combustível (c) Coque

A Fig. 4.17 mostra graficamente os perfis radiais de concentrações (frações mássicas) em quatro seções transversais do *riser*. Nessa figura, observa-se claramente que os perfis de concentração são bastante uniformes em toda a seção transversal do *riser*, apresentando apenas uma pequena variação, conforme foi discutido anteriormente em relação a Fig. 4.15 e a Fig. 4.16, junto a parede do *riser*, onde a conversão de gasóleo é maior.

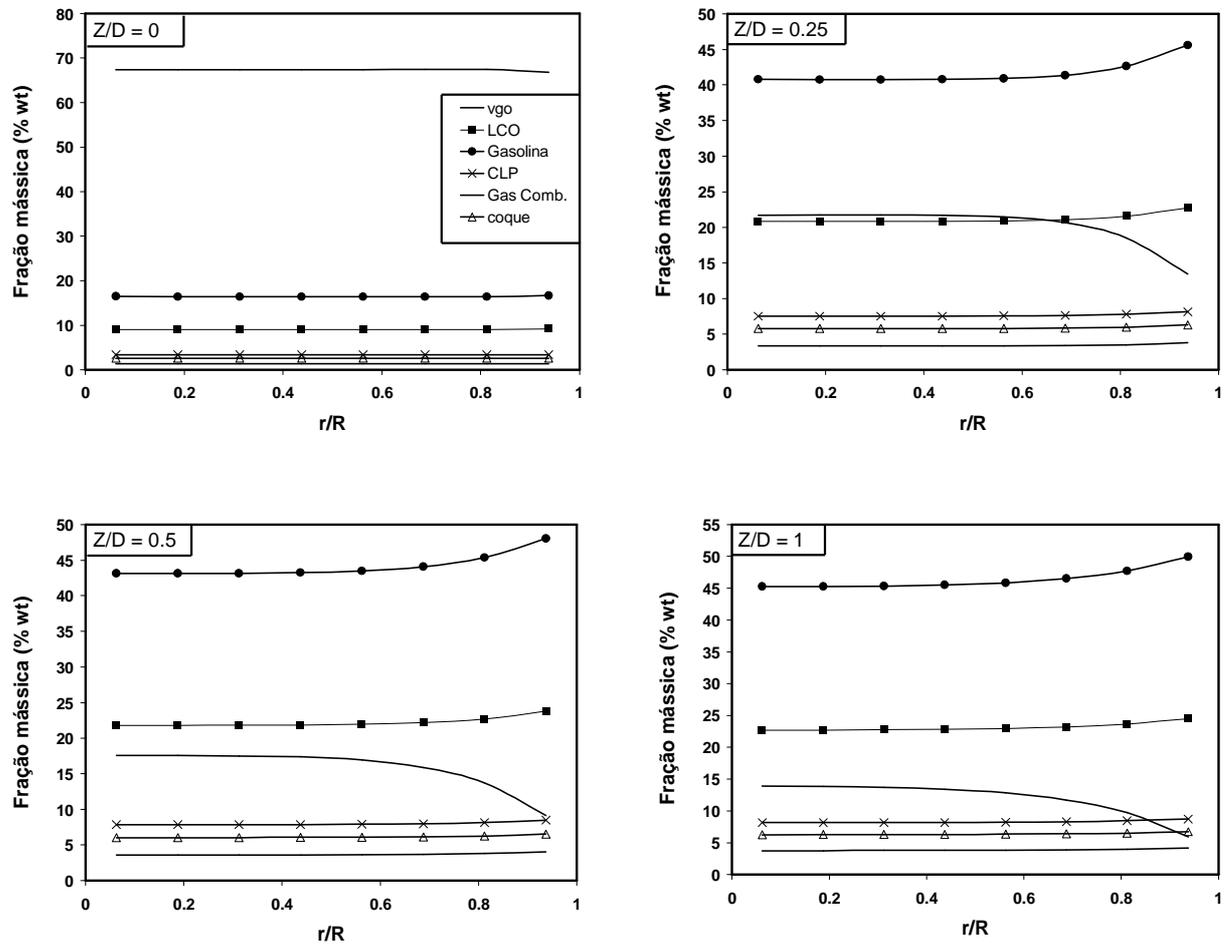


Fig. 4.17 – Perfis radiais de concentração no *riser* para diferentes razões Z/D

Os campos bidimensionais de temperatura, tanto para o catalisador como para o gásóleo são mostrados na Fig. 4.18. Assim como os gradientes de concentrações mostrados na Fig. 4.15, os gradientes de temperatura são altos nos primeiros metros do *riser*, mas logo em seguida tornam-se praticamente nulos fazendo com que a temperatura de ambas as fases deixe de variar ao longo do *riser*.

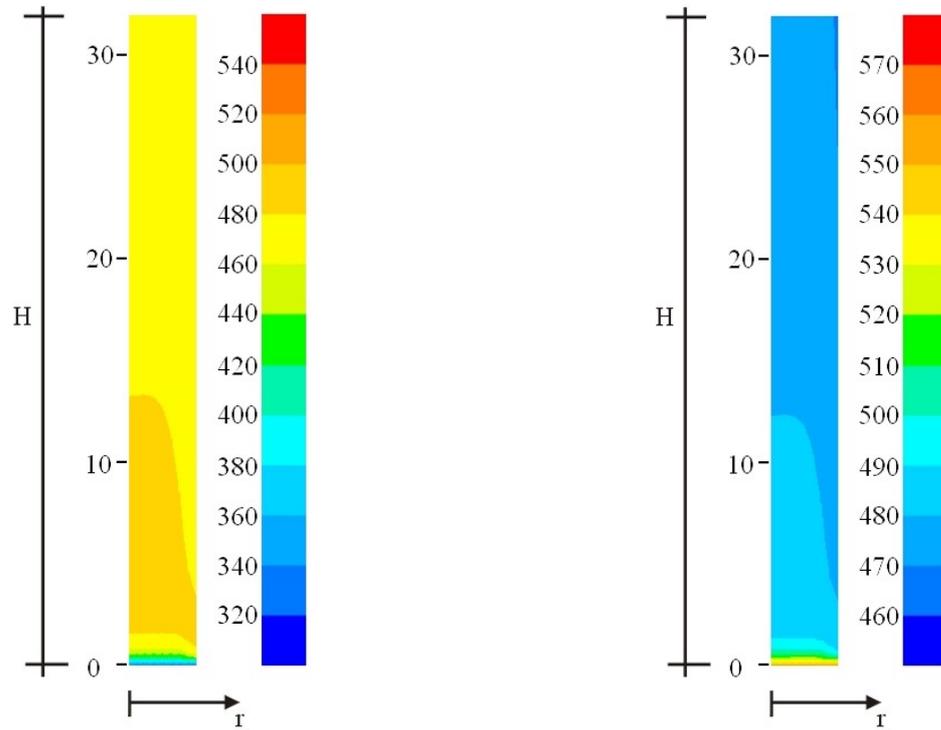


Fig. 4.18 – Campo bidimensional de temperaturas (a) fase gasosa (b) fase particulada

5. MODELAGEM COM ENTRADA LATERAL

5.1. Introdução

Normalmente, devido às complicações envolvidas com a fluidodinâmica de um escoamento bifásico (modelagem da fase sólida, turbulência, iteração entre as fases, etc), praticamente em todos os trabalhos encontrados na literatura, a injeção lateral de gásóleo é desconsiderada, e o gásóleo é considerado como se estivesse entrando pela base do *riser* junto com o vapor de *lift* (que muitas vezes nem aparece nos modelos) e o catalisador. Como foi discutido anteriormente no capítulo que trata sobre o modelo fluidodinâmico, essa aproximação onde a injeção lateral do gásóleo é desconsiderada pode ser aceitável dependendo do objetivo do estudo. Contudo, fica ainda em aberto a discussão sobre o grau de influência da injeção lateral do gásóleo sobre a conversão final do mesmo em produtos de interesse comercial. Do ponto de vista construtivo, fica óbvio que a inclusão lateral dos bicos injetores (atomizadores) de gásóleo traz uma série de vantagens, principalmente no que diz respeito ao contato das partículas sólidas do catalisador com os bicos injetores. É inviável, ao nível industrial, a construção de um *riser*, onde os bicos dispersores fossem construídos sobre a base do *riser* e em meio a estes escoasse o catalisador proveniente do regenerador. Uma série de problemas construtivos e de desgaste seriam encontrados nessa configuração, possivelmente inviabilizando a sua construção.

5.2. Modelo bidimensional com entrada lateral

No presente trabalho, o código computacional criado foi concebido de tal forma a possibilitar simulações onde o catalisador é injetado pela parte inferior do *riser* (junto com vapor) enquanto que o gásóleo junto com mais uma parcela de vapor entra lateralmente no *riser* a uma determinada altura. Para fazer essa mudança na entrada do gásóleo durante a execução do

programa¹ é necessário apenas escolher a opção “side” para a variável “I_loc” no arquivo principal de entrada de dados (input.txt). A Fig. 5.1 mostra esquematicamente a geometria do *riser* para o caso com entrada lateral de gásóleo. Pela base do *riser*, entra toda a massa de catalisador e metade da massa de vapor d’água (vapor de *lift*), enquanto que o gásóleo e a outra metade da massa de vapor d’água, para dispersão da carga, são injetados no *riser* através de uma entrada lateral, situada a uma determinada altura com relação a base do *riser*. O ângulo α , mostrado na Fig. 5.1, representa a inclinação em relação a parede do *riser* em que a carga é injetada no *riser* e h a altura da seção de entrada lateral.

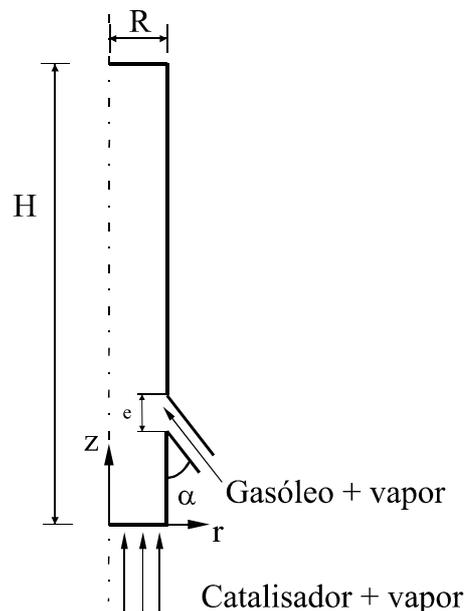


Fig. 5.1 – *Riser* com entrada lateral

Como o presente modelo é bidimensional, não é possível considerar a injeção lateral de gásóleo ocorrendo em diferentes pontos radialmente distribuídos sobre uma dada seção transversal do *riser*, simulando desta forma os bicos dispersores. O que ocorre na realidade é a injeção lateral do gásóleo sobre toda uma determinada seção radial do *riser* de tal forma que a área de injeção não é dada pela soma das áreas de diversos bicos injetores, mas sim pela área dessa região de parede do *riser*. A Fig. 5.2, mostra esquematicamente esta diferença: na Fig. 5.2a é representada a situação (construção) real onde vários bicos injetores são distribuídos radialmente a uma determinada altura do *riser*, enquanto que a Fig. 5.2b mostra que do ponto de vista computacional, para um modelo bidimensional, a injeção lateral precisa ser feita sobre toda uma área lateral da parede do *riser*.

¹ Ver ANEXO 3.

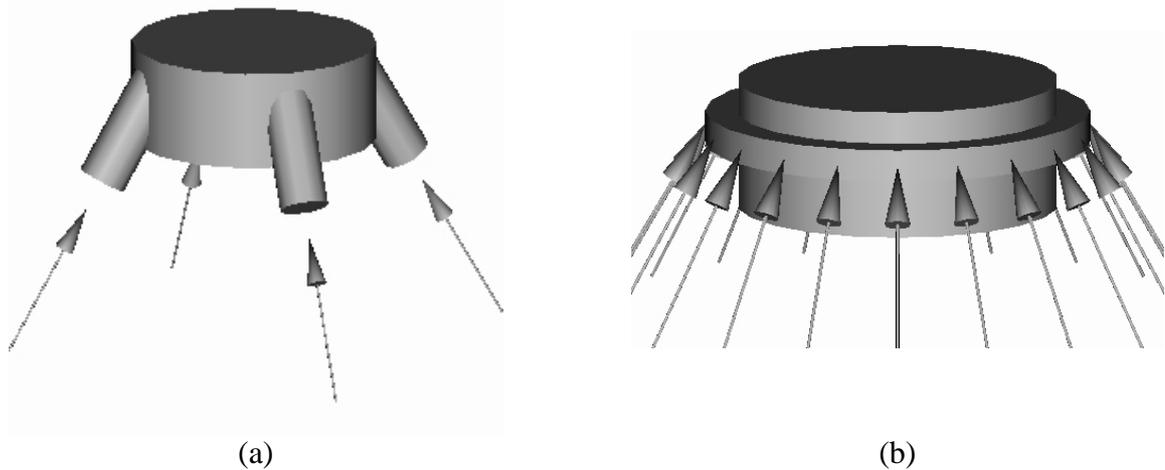


Fig. 5.2 – Região de entrada lateral do *riser* (a) construção real; (b) modelo

Essa simplificação da geometria, por assim dizer, traz como dificuldade o fato de que para que seja possível se obter velocidades altas de injeção lateral (iguais as obtidas com os bicos injetores) é necessário que a abertura de entrada da carga “e” mostrada na Fig. 5.1, seja extremamente pequena, de tal forma que a área de injeção lateral do modelo de simulação seja igual a soma das áreas dos diversos bicos injetores, ou seja, a abertura “e” precisa ser calculada como:

$$e = \frac{N_{\text{bico}} A_{\text{bico}}}{\pi D} \quad (5.1)$$

onde N_{bico} é o número de bicos, A_{bico} a área da abertura de cada bico injetor e D o diâmetro do *riser*.

No presente trabalho, as simulações com entrada lateral para valores de “e” de mesma magnitude dos calculados pela Eq. (5.1) mostraram-se inviáveis. Por exemplo, em uma unidade real, a velocidade de injeção do gásóleo através de um bico injetor pode alcançar valores da ordem de 50 a 60 m/s. Para um *riser* de diâmetro interno de 0.8 m, com uma vazão volumétrica de injeção de gásóleo igual a 0.15 m³/s, o valor que “e” precisaria assumir para que a velocidade média de entrada do gásóleo no *riser* fosse de 50 m/s é de aproximadamente 0.001 m, ou seja, 800 vezes menor do que o diâmetro do *riser*. Mesmo considerando-se que todo o gásóleo entrasse no domínio de cálculo através de apenas um único elemento (volume), problemas na construção da malha e também na convergência da solução numérica, tornaram essa simulação impossível. A solução encontrada para este problema foi a de aumentar o tamanho de “e” até um valor em que a solução numérica fosse possível, tendo como consequência desta aproximação o

fato de que as velocidades calculadas na região de entrada assumiram valores menores dos que ocorrem normalmente em uma unidade industrial.

Essa dificuldade na solução para valores muito pequenos de “ ϵ ” ocorreu provavelmente, porque o método numérico utilizado para a discretização (método de diferenças finitas [37]) do sistema de equações diferenciais formulado não era suficientemente estável para permitir a solução quando do surgimento de grandes gradientes das propriedades (velocidade, concentrações e temperaturas) e também grandes variações no refinamento da malha na região de entrada lateral. Por outro lado, o método de diferenças finitas tem a vantagem de ser de fácil implementação gerando normalmente um programa pequeno e de rápida solução, vantagens estas que eram, desde a concepção inicial, alguns dos principais objetivos deste trabalho. Provavelmente, se um método numérico mais robusto, como por exemplo, o método de volumes finitos [42, 57] ou o método de elementos finitos [63, 82, 83] tivesse sido utilizado para a discretização do sistema de equações diferenciais obtido, de tal forma a possibilitar uma solução mais “aprimorada” na região de entrada lateral de gásóleo, melhores resultados, em comparação aos que serão mostrados a seguir, fossem factíveis de serem obtidos.

5.3. Condições de contorno para o caso com entrada lateral

As condições de contorno são praticamente iguais as já mostradas para o modelo cinético e para o modelo fluidodinâmico com a entrada de gásóleo pela base do *riser* e estão resumidas aqui na Fig. 5.3. Para o modelo fluidodinâmico (Fig. 5.3a) estas diferem apenas na região de entrada lateral, onde aparecem duas novas condições conhecidas V_r^{lateral} e V_z^{lateral} , que são as componentes da velocidade média na entrada lateral dadas nas direções r e z , respectivamente. Essas velocidades são calculadas em função das massas de gásóleo e vapor, e dadas por

$$V_r^{\text{lateral}} = \frac{\dot{m}_{\text{gásóleo}} + 0.5\dot{m}_v}{\rho_{\text{ave}} A^{\text{lateral}}} \quad (5.2)$$

$$V_z^{\text{lateral}} = \frac{V_r^{\text{lateral}}}{\text{tg}(\alpha)} \quad (5.3)$$

onde

$$A^{\text{lateral}} = \pi D e \quad (5.4)$$

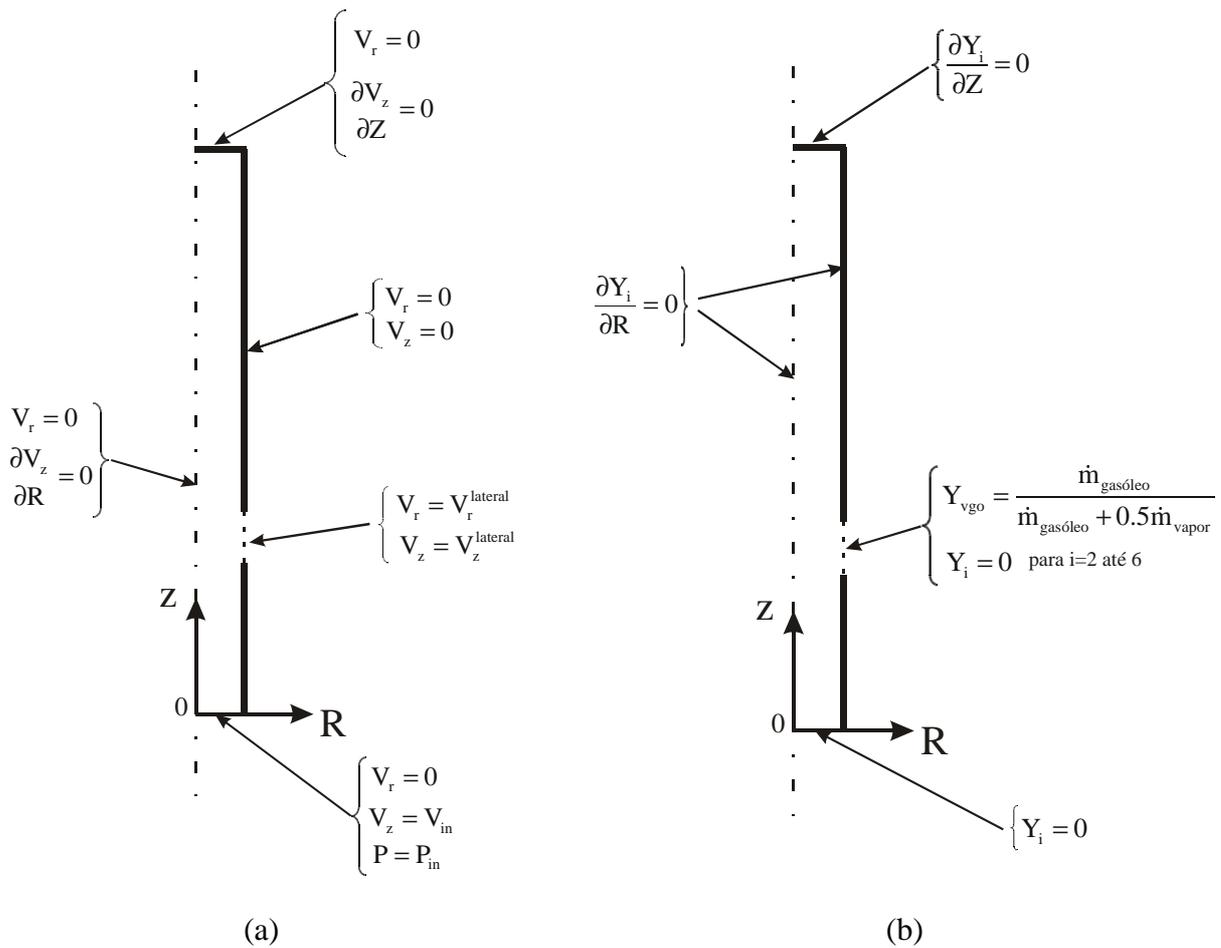


Fig. 5.3 – Condições de contorno (a) fluidodinâmica (b) concentrações;

Na Eq. (5.2), como está entrando lateralmente apenas o gásóleo e metade da vazão mássica de vapor d'água (não entra catalisador e a outra metade da vazão mássica de vapor), a massa específica média deveria ser dada em função apenas das frações volumétricas de gásóleo e do vapor d'água, porém como a massa específica é considerada constante para todo o domínio de cálculo isto iria implicar em uma inconsistência, do ponto de vista de conservação da massa, para o modelo. Por esta razão, considera-se que o fluido que sai dos bicos dispersores tem a mesma massa específica média do restante do *riser*, i. e., ρ_{ave} . O efeito desta aproximação é que as velocidades $V_r^{lateral}$ e $V_z^{lateral}$, calculadas pela Eq. (5.2), são menores do que seriam se estas fossem calculados com a massa específica local. Porém, do ponto de vista de influência sobre o modelo fluidodinâmico, essa aproximação é compensada pelo fato de que o número de Reynolds, que é função da velocidade média na seção e da massa específica média da mistura é calculado para uma seção acima da região de entrada lateral e a velocidade média nesta seção é

calculada em função da vazão mássica total¹ que passa pelo *riser*.

A velocidade média na base do *riser* (V_{in}) também é modificada para contemplar o fato de que neste caso está entrando pela base do *riser* apenas catalisador e vapor d'água. Assim, V_{in} é dada por

$$V_{in} = \frac{\dot{m}_{cat} + 0.5\dot{m}_v}{\rho_{ave} A_{base}} \quad (5.5)$$

O número de Reynolds², por outro lado (pelas razões discutidas anteriormente) continua sendo calculado como antes, ou seja, em função de uma velocidade média do escoamento calculada em função de toda a vazão mássica que circula pelo *riser*, mesmo sabendo-se que isto só ocorre após a região de entrada lateral. Desta forma, com a velocidade média dada por

$$V_{ave} = \frac{\dot{m}_{cat} + \dot{m}_{vgo} + \dot{m}_v}{\rho_{ave} A_{base}} \quad (5.6)$$

o número de Reynolds é então dado por

$$Re = \frac{\rho_{ave} D V_{ave}}{\mu} \quad (5.7)$$

Uma outra dificuldade encontrada foi com relação a solução para as concentrações (frações mássicas, Y_i) na zona abaixo da região de entrada lateral. Impor a condição de contorno de $Y_i = 0$ na base do *riser*, implica que até a região de entrada lateral o aplicativo numérico deveria calcular valores iguais a zero para todas as concentrações nesta região. Como as equações de concentrações e da energia são resolvidas simultaneamente, o cálculo incessante de zeros para as concentrações acaba por gerar um acúmulo de erros numéricos que inviabiliza a solução do problema, fazendo com que este divergisse ou calculasse valores negativos para as concentrações nesta região do domínio de cálculo. A solução encontrada para resolver este problema foi a de substituir as equações de concentrações dos *lumps* (Eq. (3.8)) nesta região pela equação

$$Y_i = 0 \quad (5.8)$$

Com a inclusão da Eq. (5.8) para todos os volumes de cálculo abaixo da região de entrada

¹ A vazão mássica que está entrando pela base, mais a vazão mássica entrando pela lateral do *riser*.

² A mesma discussão sobre o ρ_{ave} realizada sobre a massa que entra lateralmente também se aplica neste ponto do domínio.

lateral a solução tornou-se estável, e eliminou-se assim o problema de aparecerem concentrações negativas nesta região.

A solução do problema térmico com duas equações da energia (fase gasosa e fase particulada) apresentou algumas dificuldades devido ao fato de que como a porosidade é considerada constante em todo o domínio de cálculo, o balanço de energia na região acima da entrada lateral de gásóleo e próxima a parede do *riser* (região onde está concentrado praticamente apenas gásóleo) fica prejudicado. Como o balanço de massa satisfaz a condição para uma mistura homogênea, não é possível determinar precisamente as vazões mássicas de catalisador e de gásóleo nesta região do domínio, impossibilitando desta forma a solução com as duas equações da energia, uma vez que para prever corretamente as trocas térmicas entre as fases é necessário conhecer precisamente as vazões mássicas de cada fase nesta região. Para o caso de entrada lateral de gásóleo, todos os casos rodados consideram o *riser* como sendo isotérmico, ou seja, a temperatura de reação é constante em todo o domínio de cálculo. Em todas as tentativas de solução com ambas as equações da energia foram encontradas pequenas regiões¹ no domínio de cálculo onde a temperatura era superior a temperatura de entrada do catalisador, ou seja, constatou-se que há incorreções devido ao balanço de energia impreciso nessas regiões. No restante do domínio a solução mostrou-se consistente fisicamente. No entanto no intuito de apresentar um aplicativo com a solução correta em todo o domínio decidiu-se adotar um campo de temperaturas uniforme em todo o *riser*.

5.4. Resultados obtidos

Foram rodados alguns casos com a entrada lateral de gásóleo, porém em virtude das dificuldades discutidas nos parágrafos anteriores apenas análises de ordem qualitativa puderam ser realizadas. Dois modelos para entrada lateral de gásóleo são mostrados a seguir: o primeiro trata o problema matemático bem como as condições de contorno, exatamente como foi apresentado no item 5.3 deste capítulo, enquanto que o segundo modelo propõe uma modificação na condição de contorno para o gásóleo (concentrações) de tal forma a resolver o problema da dispersão do gásóleo na região de entrada, o qual é discutido em detalhes a seguir.

No primeiro modelo estudado, a injeção lateral de gásóleo faz com que a dispersão radial não seja homogênea como no caso da entrada pela base do *riser*, onde era imposta esta restrição desde a implementação das condições de contorno do problema. Aqui o gásóleo inicialmente

¹ Área próxima a parede e acima da região de entrada lateral de gásóleo.

está todo concentrado em um único ponto junto a parede do *riser* e é transportado pelo escoamento para o centro do mesmo. Em uma unidade industrial a velocidade de entrada lateral é alta e o gásóleo é “arremessado” até o centro do *riser* propiciando assim uma melhor dispersão do gásóleo. Esta dispersão radial é no entanto prejudicada pelo fato de que o gásóleo que está sendo injetado lateralmente precisa atravessar uma “parede” de catalisador que se move praticamente em escoamento completamente desenvolvido desde a base do *riser*, o que acaba dificultando a dispersão radial do gásóleo. No presente modelo, as velocidades de entrada lateral possíveis de serem trabalhadas são pequenas se comparadas com as de uma planta industrial, porém como não existe distinção entre as fases (na verdade, para o presente modelo matemático, a vazão mássica que está entrando lateralmente é apenas uma parcela da vazão mássica total do escoamento, a qual possui as mesmas características físicas da vazão mássica que entra pela base do *riser*) não há o choque entre as duas fases (gasosa e particulada), facilitando a dispersão do gásóleo. Mesmo assim, com as velocidades conseguidas com o modelo matemático proposto, o gásóleo injetado lateralmente não consegue alcançar o centro do *riser*, de tal forma que a conversão mostra-se baixa, uma vez que praticamente todo o gásóleo acaba por permanecer na região junto a parede do *riser*.

Para que fosse possível analisar a influência da entrada lateral de gásóleo e comparar os resultados obtidos com um caso similar com a entrada de gásóleo sendo feita pela base do *riser*, o mesmo caso estudado no item 4.5 foi novamente simulado, porém agora se considerando o mesmo como sendo isotérmico. Em seguida, mudando-se apenas o ponto de injeção de gásóleo, foi rodado o caso com entrada lateral. As condições operacionais e a geometria do *riser* utilizados nas simulações com entrada lateral de gásóleo são mostradas na TABELA 5.1. Nessa simulação é utilizado o modelo isotérmico onde ao invés de se resolver as duas equações da energia, a temperatura no leito do *riser* é considerada uniforme.

A Fig. 5.4 mostra os perfis de concentrações para cada um dos seis *lumps* do modelo cinético em função da altura do *riser*. Na Fig. 5.4a é mostrado o caso com entrada lateral e na Fig. 5.4b o caso com entrada de gásóleo pela base do *riser*. Observa-se na Fig. 5.4a que até o ponto de injeção lateral todas as concentrações são nulas e a partir daí os perfis tomam uma forma semelhante aos mostrados na Fig. 5.4b, para o caso com a entrada do gásóleo pelo fundo do *riser*.

A comparação entre a Fig. 5.4a e Fig. 5.4b deixa claro que a conversão foi muito mais eficiente no caso com a entrada de gásóleo pela base do *riser*. Isto é observado devido ao problema da dispersão da carga na região de entrada lateral discutido nos parágrafos anteriores.

TABELA 5.1: Geometria e condições operacionais para as simulações com entrada lateral

Geometria	
Altura	32.8 m
Diâmetro	0.6 m
Angulo de injeção do gasóleo	30 °
Altura da região de entrada lateral	0.1 m
Cota da entrada lateral	1.0 m
Carregamento	
Vazão mássica de gasóleo	12744 kg/h
Vazão mássica de vapor d'água	442.4 kg/h
Vazão mássica de catalisador	62445.6 kg/h
Temperatura de reação	550 °C
Relação catalisador/gasóleo	4.9
Pressão na entrada do riser	2.5 bar
Velocidades	
Velocidade média na base do riser	0.95 m/s
Velocidade radial na entrada lateral do riser	0.3 m/s
Velocidade axial na entrada lateral do riser	0.3 m/s
Parâmetros físicos	
Massa específica do catalisador	1560 kg/m ³
Calor específico do catalisador	1.097 kJ/kg K
Massa específica do gasóleo	22 kg/m ³
Massa específica do vapor d'água	0.7 kg/m ³
Calor específico do vapor d'água	2.0 kJ/kg K
Viscosidade da fase gasosa	2.×10 ⁻⁵ kg/m s
Coefficiente de troca térmica entre as fases	1×10 ³ kJ/s K

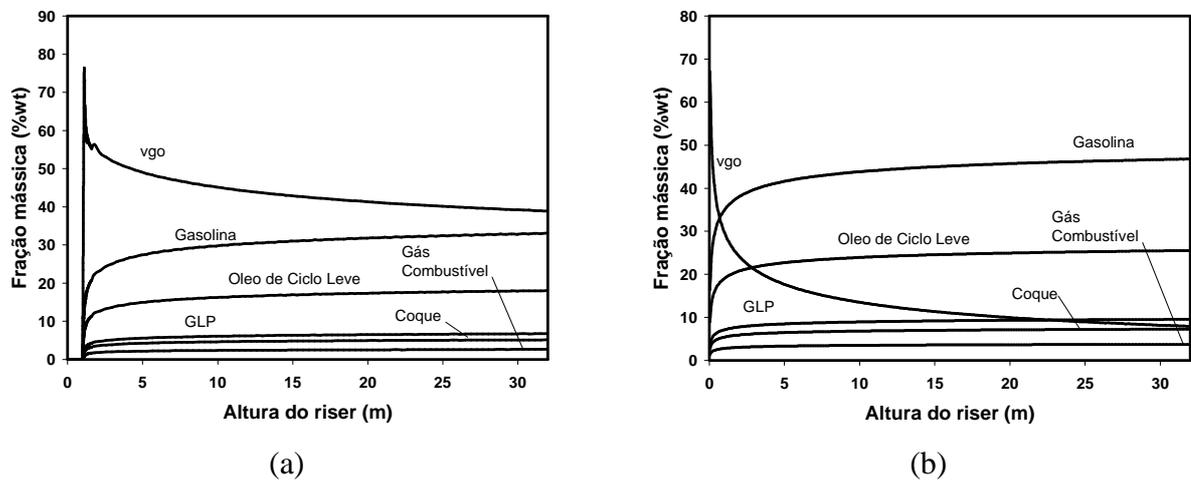


Fig. 5.4 – Perfis de concentração ao longo do riser: (a) entrada lateral (b) entrada pela base

O campo bidimensional de concentração (fração mássica) do *lump* vgo, para o caso de entrada lateral de gasóleo, é mostrado na Fig. 5.5. Como pode ser observado nesta figura, praticamente todo o gasóleo fica concentrado na região junto a parede, fazendo com que a conversão seja baixa e conseqüentemente muito diferente do caso em que o gasóleo entra pelo base do riser.

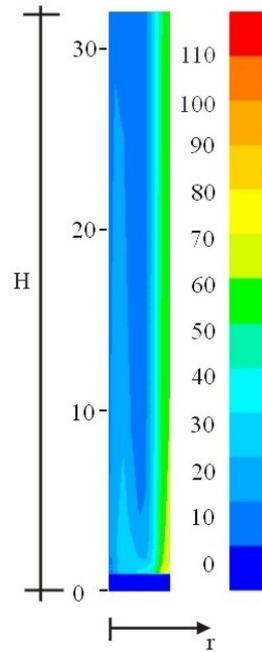


Fig. 5.5 – Campo bidimensional de concentrações para o *lump vgo*, para o *riser* com entrada lateral

Em virtude do fato de que este primeiro modelo apresentou resultados incompatíveis com o observado em unidades reais, o mesmo foi abandonado e um segundo modelo foi proposto.

O segundo modelo, propõe resolver esse problema da dispersão do gasóleo na região de entrada lateral mudando a posição da condição de contorno das concentrações. Neste caso, representado esquematicamente na Fig. 5.6, a condição de contorno para as concentrações é imposta homogeneamente ao longo da seção radial no *riser*, porém ao invés de fazer isto na base do *riser*, essa condição é imposta na altura da região de entrada lateral. A condição de contorno para o problema fluidodinâmico continua sendo a mesma mostrada na Fig. 5.3a.

Essa modificação impõe ao modelo uma dispersão perfeitamente homogênea do gasóleo na região de entrada lateral, porém admite um campo de velocidades onde parte da massa está entrando lateralmente no *riser*. Esta é obviamente uma situação fisicamente idealizada, porém sob o ponto de vista de modelo matemático para a descrição de um fenômeno observado experimentalmente, nada impede que este artifício seja utilizado. Na verdade, essa dispersão radial “perfeita” do gasóleo na região de entrada do *riser* é buscada através da configuração geométrica (disposição dos bicos, formato dos bicos, etc.) e ao fato de que o gasóleo é injetado praticamente vaporizado dentro do *riser*. A Fig. 5.7 compara os perfis de concentração de cada um dos *lumps* ao longo do comprimento do *riser*.

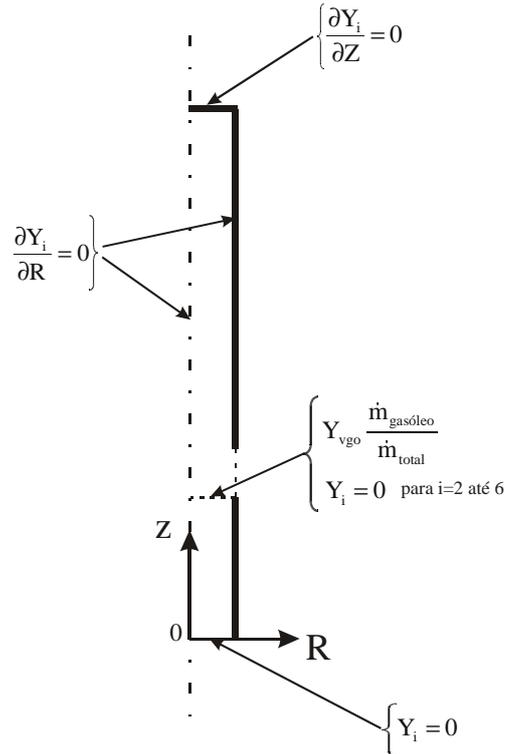


Fig. 5.6 – Condição de contorno modificada para o modelo cinético: entrada lateral

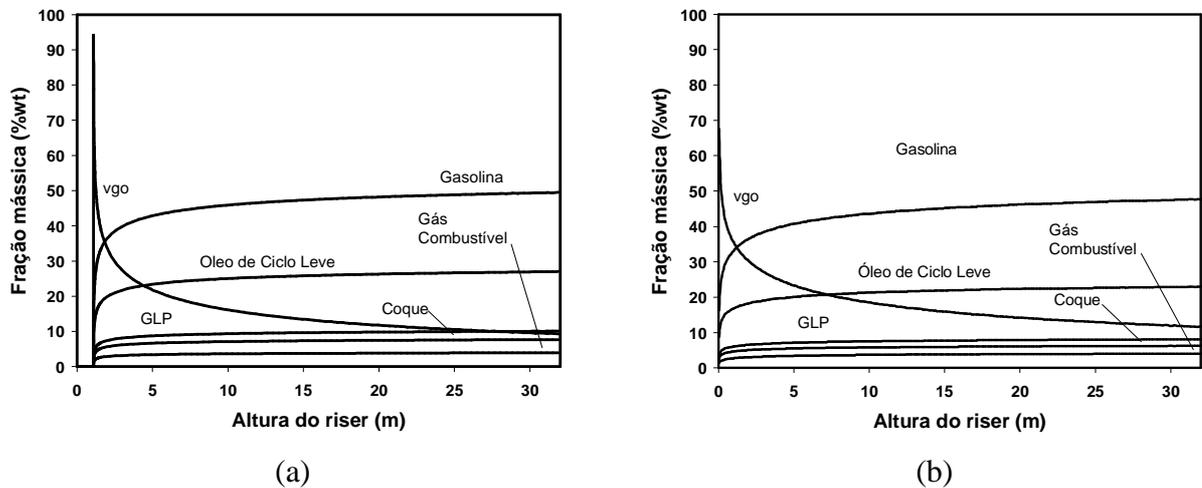


Fig. 5.7 – Perfis de concentração ao longo do *riser* com a condição de contorno modificada:

(a) entrada lateral (b) entrada pela base

É necessário ressaltar que a condição de contorno de concentração de gasóleo homogênea na linha de entrada lateral não torna o modelo unidimensional, uma vez que o campo de velocidades utilizado é o bidimensional, i. e., com o perfil de velocidades obtido com a entrada lateral.

Neste caso, ao contrário do que acontecia com o primeiro modelo proposto (Fig. 5.4) a

conversão de gasóleo foi praticamente idêntica ao caso com entrada de gasóleo pela base do *riser*, o que nos induz a concluir que, nesta região de entrada lateral, a perfeita dispersão da carga é mais importante do que o campo de velocidades calculado e que uma boa conversão está mais fortemente associada com uma boa dispersão inicial da carga do que com os efeitos fluidodinâmicos que ocorrem ao longo do *riser*. É claro que essas conclusões devem ser consideradas mais como indicações de um determinado comportamento do que como afirmações a respeito do fenômeno. Para que essas suposições venham a ser verificadas é necessário que um estudo mais detalhado (com um modelo mais preciso, provavelmente tridimensional) seja realizado. Contudo, em primeira análise, os resultados obtidos são válidos e devem ser considerados em trabalhos futuros.

A Fig. 5.8 mostra os campos bidimensionais para as concentrações de vgo, gasolina e GLP para o caso de entrada de gasóleo lateral com a condição de contorno modificada. Observa-se nesta figura que os perfis de concentrações são muito semelhantes ao caso de entrada pelo fundo do *riser*.

Os campos bidimensionais de concentrações para o óleo de ciclo leve (LCO), gás combustível e coque são mostrados na Fig. 5.9.

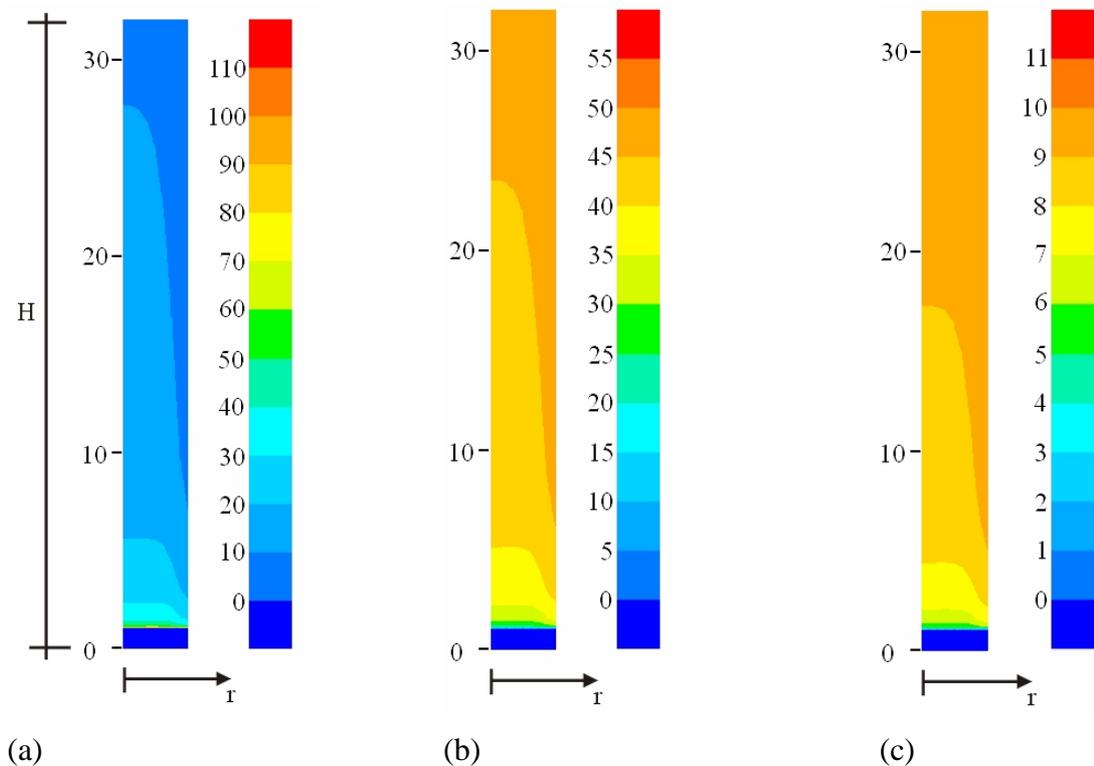


Fig. 5.8 – Campo bidimensional de concentrações: (a) vgo (b) gasolina (c) GLP para o *riser* com entrada lateral: condição de contorno para as concentrações modificada

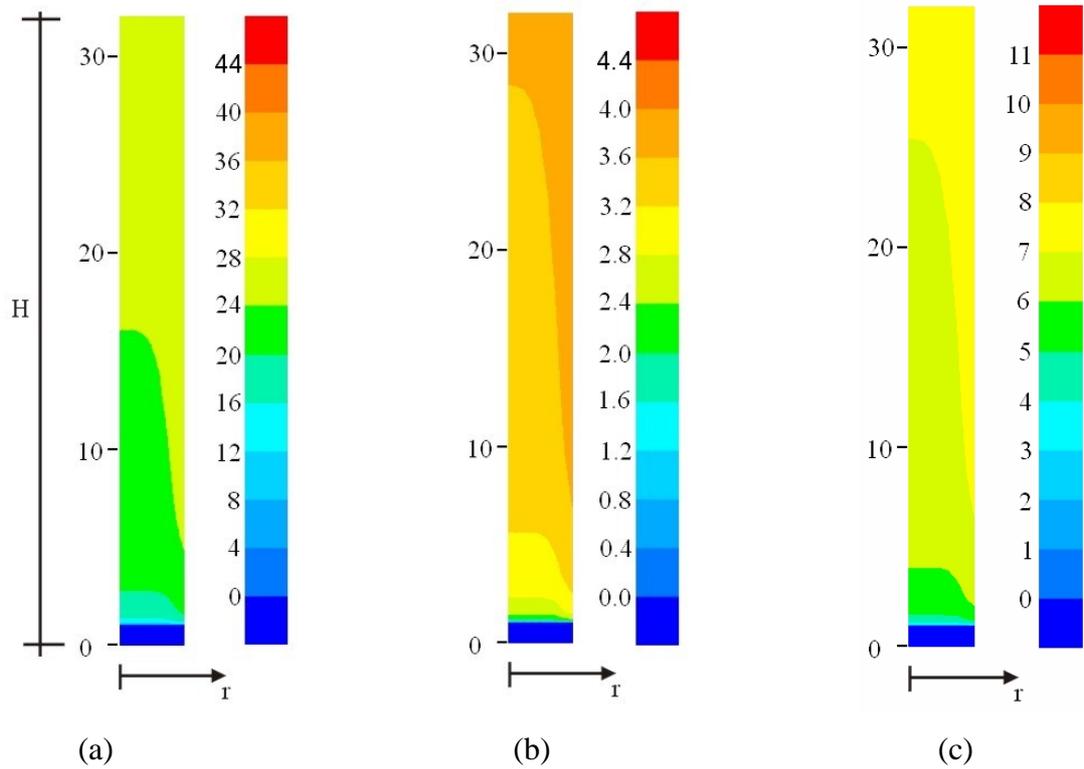


Fig. 5.9 – Campo bidimensional de concentrações: (a) LCO (b) Gás Combustível (c) Coque para o *riser* com entrada lateral: condição de contorno para as concentrações modificada

A Fig. 5.10 mostra os perfis de concentração para cada um dos 6 *lumps* do modelo cinético para as quatro seções transversais estudadas anteriormente. Neste caso, em virtude do fato de que a concentração de gásóleo na seção radial de entrada é homogênea, os perfis de concentrações radiais assemelham-se muito ao caso com entrada de gásóleo pela base do *riser*.

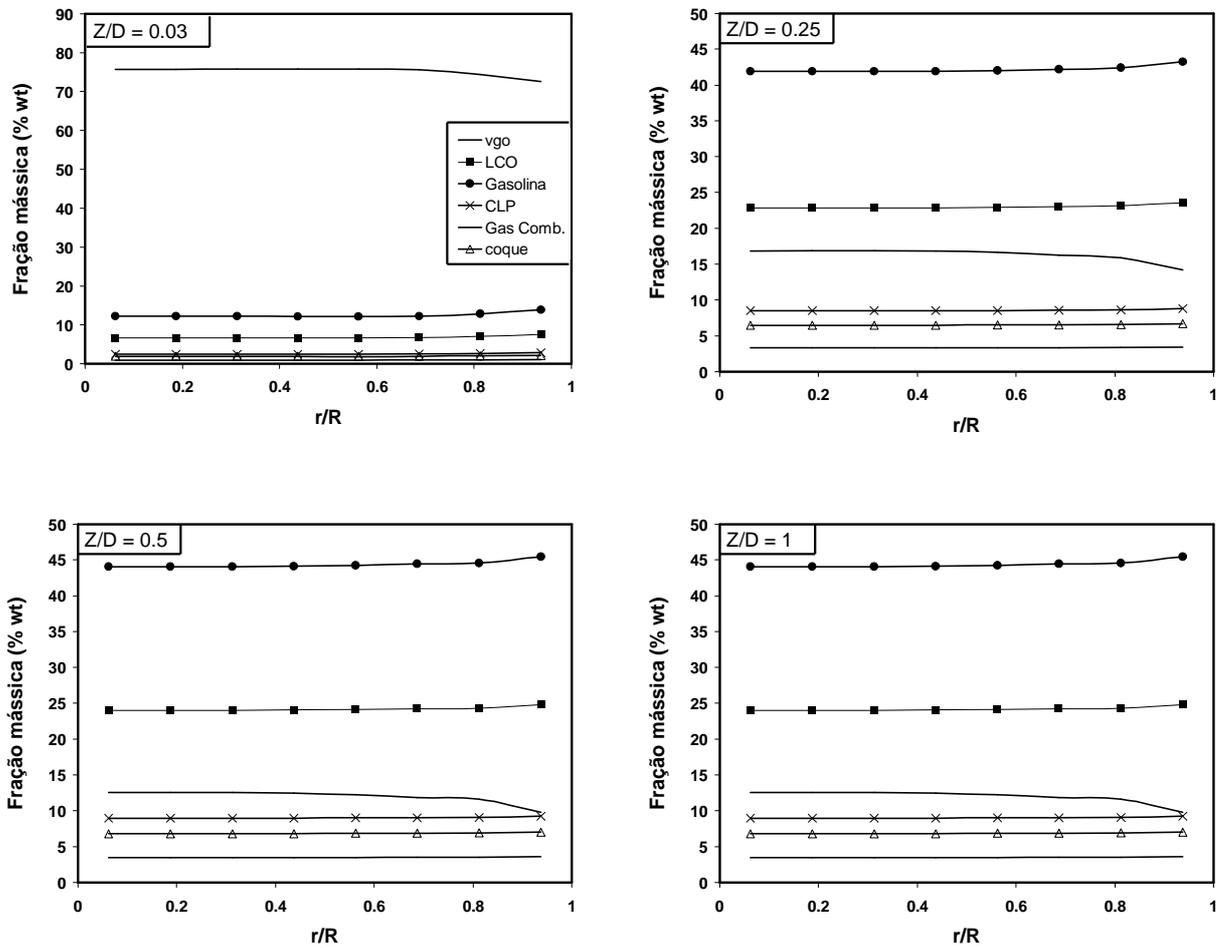


Fig. 5.10 – Perfis radiais de concentração no *riser* com entrada lateral modificada

Finalmente, é mostrado na Fig. 5.11 o campo de velocidades na região de entrada lateral calculado, onde observa-se que as velocidades de entrada de gásóleo factíveis de serem obtidas com o presente modelo são baixas, e insuficientes para que o gásóleo injetado lateralmente atinja o centro do *riser*.

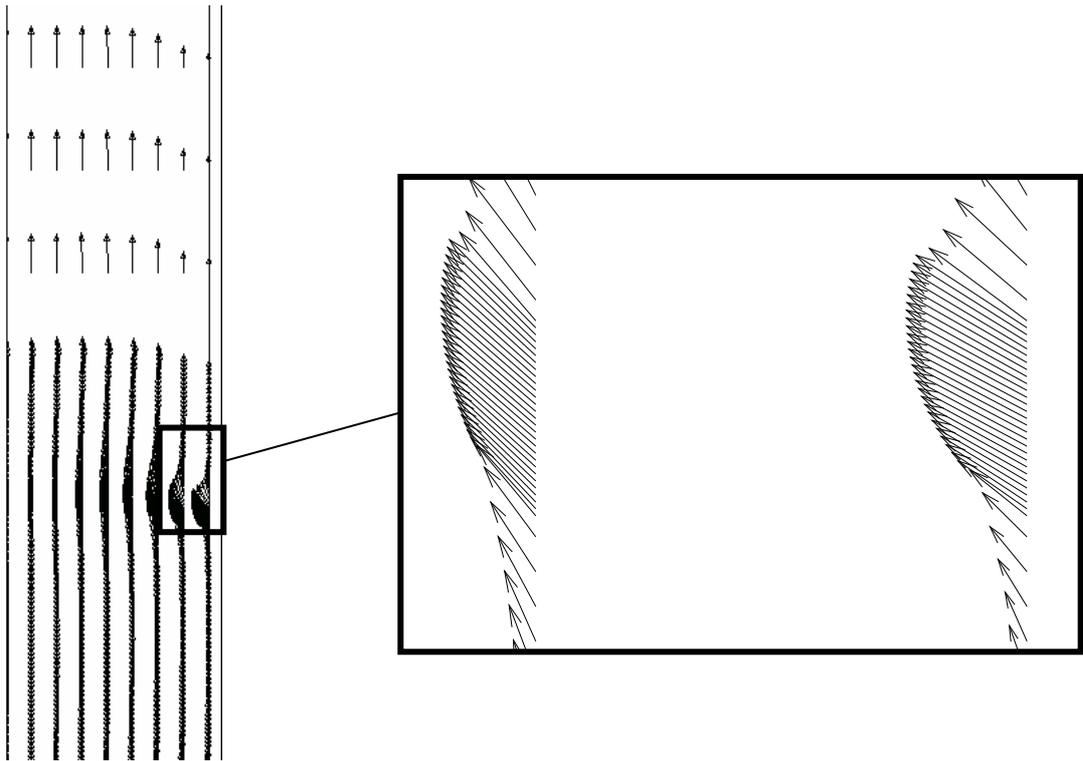


Fig. 5.11 – Campo bidimensional velocidades na região de entrada lateral

6. SOLUÇÃO COM O APLICATIVO COMERCIAL CFX

6.1. Introdução

Juntamente com a modelagem e as simulações discutidas nos capítulos anteriores, foi desenvolvido também um modelo de simulação que utiliza um software comercial para a modelagem do craqueamento catalítico no interior do *riser* de FCC. O objetivo principal dessa simulação em paralelo foi o de tentar avaliar a influência das simplificações impostas no modelo matemático proposto através da solução do mesmo problema com um modelo mais complexo, capaz de incluir na modelagem uma série de fenômenos físicos que foram considerados de menor importância e portanto desconsiderados no modelo simplificado.

O aplicativo comercial utilizado para as simulações foi o CFX [13]. Este é um software de CFD¹ amplamente conhecido e aceito mundialmente por pesquisadores das áreas de mecânica dos fluidos e transferência de calor computacional. Este capítulo traz uma breve discussão a respeito dos ajustes (controle dos parâmetros de simulação do CFX) realizados, bem como algumas dificuldades encontradas durante a simulação. As configurações gerais para todas as simulações realizadas podem ser verificadas no ANEXO 4 que traz a parte inicial (referente aos “ajustes” gerais da simulação) do arquivo de saída de dados do CFX de uma das simulações realizadas. Neste anexo é possível verificar todas as configurações das simulações realizadas.

Ao final do capítulo é apresentada uma comparação de resultados entre o modelo proposto neste trabalho, o CFX e os dados experimentais disponíveis [66].

6.2. Modelagem da fluidodinâmica

O modelo utilizado na modelagem com o CFX é tridimensional e bifásico. Foram consideradas duas fases para a mistura gás/catalisador que circula no interior do *riser*. O

¹ CFD – Computational Fluid Dynamics.

catalisador é a fase particulada e o gás é uma mistura composta por 6 componentes: os 6 *lumps* do modelo cinético. No modelo com o CFX não foi incluído o vapor d'água, simplesmente porque não é possível criar uma terceira fase para o vapor, ou seja, seria necessário considerar o vapor como um elemento da mistura gasosa juntamente com os hidrocarbonetos. Isto iria aumentar enormemente o esforço de processamento dos resultados¹, uma vez que seria necessário converter as frações mássicas da mistura, descontando-se a fração mássica de vapor d'água, a fim de se obter os gráficos mostrados a partir da Fig. 6.1. Como a vazão mássica de vapor d'água é muito pequena se comparada com as demais vazões mássicas do sistema, e também porque este não influi nas reações de craqueamento, foi considerado que seria possível excluí-lo da formulação sem grandes perdas para a modelagem do problema.

Uma simplificação imposta no modelo do CFX é que a fase particulada é considerada como sendo uma fase contínua da mesma forma que é feito para a fase gasosa, contudo, como foi visto na revisão bibliográfica, esta simplificação é usual na solução desse tipo de problema, principalmente em leitos diluídos, e tem sido aplicada com sucesso há algum tempo.

Foram utilizados os recursos disponíveis no CFX para a modelagem da fluidodinâmica no interior do *riser*. Um modelo turbulento do tipo k- ϵ foi selecionado para a fase gasosa enquanto que para a fase particulada foi considerado o regime laminar. A fase gasosa foi aproximada como um gás com comportamento de gás ideal, e sua caracterização foi feita com base na massa molecular de cada um dos *lumps* da mistura.

6.3. Inclusão da cinética de craqueamento

Para a modelagem da cinética de craqueamento catalítico foi necessário modificar as equações de conservação de cada um dos componentes da mistura gasosa, bem como a equação da energia do particulado. A razão desse procedimento foi a de tornar possível incluir os respectivos termos de reação de cada componente.

Como todas as equações de conservação do CFX possuem dimensão por unidade de volume, no caso dos componentes de uma mistura esta é dada em kg/m³ s, a Eq. (3.2) precisou ser ajustada. Isto teve a finalidade de incluir a referida equação como um termo fonte nas equações do CFX. Desta forma a Eq. (3.2) toma a forma

¹ O qual precisaria ser feito externamente ao CFX.

$$\Omega_i = \left[\sum_{j=1}^{i-1} M_j K_{ji}^r (C_j^*)^{n_j} - \sum_{j=i+1}^N M_i K_{ij}^r (C_i^*)^{n_i} \right] \phi (1-\varepsilon) \rho_{\text{cat}} \quad (6.1)$$

onde

$$C_i^* = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_{\text{cat}} K_{\text{ad},i}^r \frac{\rho_i}{M_i} \quad (6.2)$$

onde ρ_i é a fração mássica do componente i da mistura composta pelos *lumps* do modelo.

Na Eq. (3.2), as constantes de reação ($K_{i,j}^r$) incluem a correção feita através das constantes (ver equação (4.3)) de ajuste obtidas durante a validação do modelo proposto.

É importante destacar que a Eq. (6.1) representa os seis termos fontes, ou seja, cada valor de i corresponde a uma equação (termo fonte), e o somatório em j precisou ser implementado termo a termo no CFX.

Da mesma forma, o termo de reação da equação da energia para o particulado (Eq. (4.4)) também precisou ser modificado, tomando a forma

$$q_6 (\Delta H_{\text{vgo}}) \Omega_{\text{vgo}} + (\Delta H_c) \Omega_c \quad (6.3)$$

onde, como antes, ΔH é a entalpia de reação (kJ/kg) e Ω_{vgo} e Ω_c são dados pela Eq. (6.1) com $i = 1$ e $i = 6$, respectivamente.

Para que fosse possível comparar os resultados obtidos com o modelo proposto com os obtidos no CFX, foi incluído no modelo cinético implementado no CFX as constantes cinéticas previamente ajustadas (ver capítulo 4). Inicialmente foram realizados alguns testes para verificar se com o modelo “completo” implementado no CFX, realmente se fazia necessário o ajuste das constantes cinéticas e foi observado que sem este ajuste, a previsão das propriedades (concentrações) na saída do *riser* eram muito diferentes dos dados experimentais disponíveis [66]. A aplicação da metodologia de ajuste de constantes apresentada no capítulo 4 não é viável de ser utilizada em conjunto com o CFX em virtude de duas dificuldades principais: (i) é necessário utilizar o *solver* (no caso o CFX) como uma subrotina de um programa principal que resolve o sistema de equações responsável pela determinação das constantes de ajuste e (ii) o tempo necessário para cada simulação no CFX torna proibitivo este processo que necessita de repetidas soluções do mesmo problema com pequenos ajustes.

As constatações do parágrafo anterior confirmam a necessidade das propostas desta tese. Para previsões realísticas obtidas no presente trabalho, foi necessário o desenvolvimento de um

código próprio que permitisse a realização de ajustes experimentais. Além disso, o tempo computacional para a obtenção de uma solução é uma variável de grande importância se o objetivo for a otimização da planta.

6.4. Geração da malha

A geometria utilizada em todas as simulações foi a mais simples possível, na qual o *riser* é tratado como um tubo vertical longo e por onde são injetados em sua base o catalisador e o gás-óleo. Embora o CFX disponibilize uma série de ferramentas bastante versáteis para a construção da geometria e também para a geração da malha, este processo não foi tão simples como esperado e algumas dificuldades foram experimentadas durante o processo.

A construção da geometria deu-se sem maiores problemas, contudo a construção de uma malha que possibilitasse a solução do problema tornou-se um processo bem mais complicado. O gerador de malhas padrão do CFX¹ cria malhas onde os elementos são tetraedros tridimensionais com 4 vértices. Aparentemente a malha gerada é relativamente boa e para o caso da geometria simples do problema em análise, não são experimentadas dificuldades na geração da malha, como por exemplo, a criação de elementos negativos². Contudo, a dificuldade encontrada é que com a malha gerada pelo programa, não estava sendo possível obter a convergência do problema. Foi experimentado desde várias tentativas de refinamento de malha até a obtenção de uma melhor condição inicial, onde o problema era resolvido sem as reações de craqueamento, e então esta solução era utilizada como condição inicial para a solução completa. No entanto, em ambos os casos, sempre que os termos de reação eram inseridos no modelo, não foi possível a obtenção de uma solução convergida para o problema.

É notoriamente sabido que em métodos de volumes finitos, é aconselhável que a malha gerada seja o mais regular possível. Isto ocorre em virtude do fato de que as incógnitas são calculadas no centro do volume de controle enquanto que a avaliação dos fluxos das variáveis do problema é realizada sobre as faces dos volumes, de tal forma que se a malha é muito irregular, os erros ocasionados nas aproximações das variáveis sobre as faces dos volumes de controle, acabam por ocasionar erros de aproximação que irão dificultar a solução do problema. Pode ser dito que a malha ideal para a solução do problema através de um método de volumes finitos, é aquela que acompanha as linhas de corrente do escoamento.

¹ versão 5.5.1 que na época ainda não pertencia a ANSYS.

² Elementos cujas faces se cruzam.

Com o reconhecimento da dificuldade discutida no parágrafo anterior, optou-se então por tentar gerar a malha da simulação não mais com elementos tetraédricos, mas sim com elementos hexaédricos, os quais permitiram a geração de uma malha muito mais regular. No entanto este processo não é tão simples de ser realizado com CFX. É necessário entrar no módulo exclusivo de geração de malha, gerar a malha através das subrotinas do PATRAN¹, e então exportar a malha gerada em um formato que possa ser importada e utilizada pelo *solver* do CFX na simulação do problema. Com este procedimento, a solução tornou-se muito mais estável, possibilitando desta forma a obtenção de soluções convergidas para todos os casos rodados.

6.5. Comparação dos resultados

Para efeito de comparação, algumas das simulações realizadas para a validação e solução do problema inverso (capítulo 4) foram também realizadas com o modelo do CFX. As condições operacionais gerais das simulações são as mesmas já apresentadas na TABELA 4.2. A TABELA 6.1 traz as condições particulares das 9 simulações realizadas com o CFX.

TABELA 6.1: Condições operacionais para as simulações com o CFX

corrida	COR*	H	T _{cat}	T _{vgg}
216AA	8.4	14	720	218.0
216G	9.1	10	680	213.25
216H	8.5	10	700	212.7
216I	7.9	10	720	212.25
216P	8.6	18	680	223.5
216Q	8.6	18	700	223.0
216R	8.6	18	720	223.5
216Y	9.4	14	680	218.5
216Z	8.7	14	700	218.7

* relação entre a vazão mássica de catalisador e a vazão mássica de gasóleo.

As figuras que se seguem trazem a comparação entre as soluções obtidas com o CFX, com o modelo proposto neste trabalho e os dados experimentais disponíveis.

Na Fig. 6.1 é estudado o efeito do comprimento do *riser* nas conversões na região de saída do mesmo. Nota-se nesta figura que, embora quantitativamente os resultados obtidos com o CFX encontrem-se ligeiramente afastados da curva com os dados experimentais, assim como os obtidos com o modelo proposto, estes mostram sempre a mesma tendência de comportamento, ou seja, qualitativamente os resultados estão corretos. Exceto para o *lump* de LCO (óleo de ciclo leve), em todos os demais casos mostrados na Fig. 6.1, o modelo do CFX mostra uma tendência

¹ não mais disponíveis na nova versão.

contrária ao modelo proposto neste trabalho, ou seja, para o GLP, por exemplo, a curva gerada pelo CFX fica sempre acima dos dados experimentais enquanto que a gerada pelo modelo proposto mantém-se abaixo, contudo a diferença, ainda que em sentido contrário, entre as simulações e os experimentos, têm a mesma ordem de grandeza.

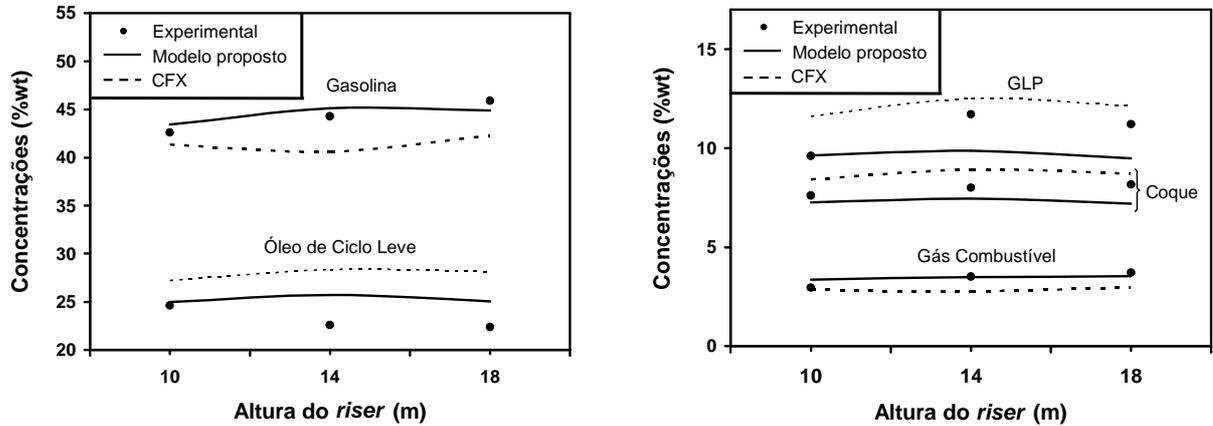


Fig. 6.1 – Concentrações em função da altura do riser ($T_{\text{reac}} = 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_{\text{cat}} = 680 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

A dificuldade em prever o comportamento do LCO já havia sido identificada anteriormente no capítulo 4, e repetiu-se novamente aqui também com o CFX, como pode ser observado tanto na Fig. 4.4 quanto na Fig. 6.1.

Na Fig. 6.2, a influência da temperatura de entrada do catalisador (T_{cat}) para um riser de 10 m de altura é analisada. Nessa figura observa-se uma proximidade ainda maior entre os resultados do CFX e do modelo proposto, principalmente para os *lumps* de gasolina e gás combustível. Neste caso, além do LCO, foi observada uma “pior” predição do comportamento do GLP pelo modelo do CFX.

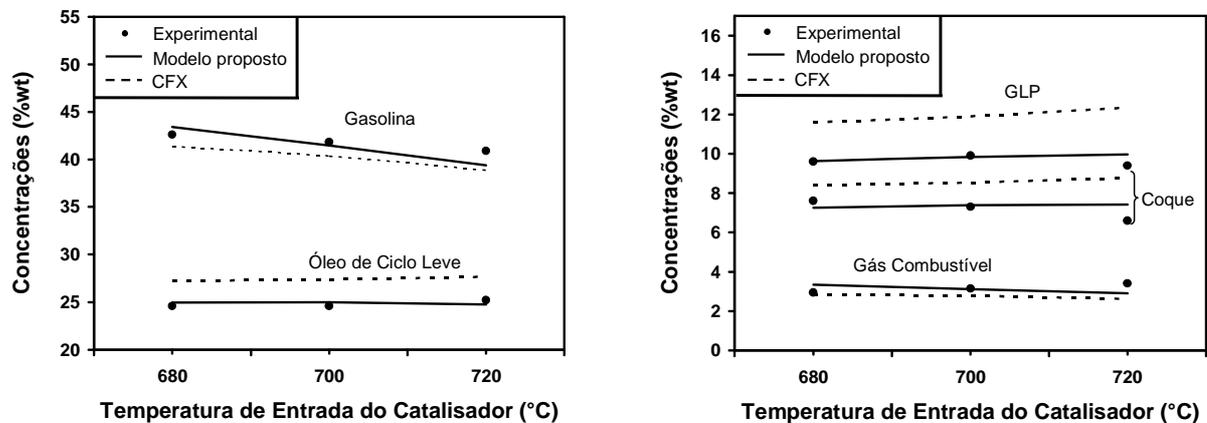


Fig. 6.2 – Concentrações em função da temperatura de entrada do catalisador ($T_{\text{reac}} = 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 10 \text{ m}$)

A Fig. 6.3 mostra a análise equivalente a realizada na Fig. 6.2, porém para um *riser* de altura igual a 18 m. Novamente é observada uma boa concordância entre o resultados experimentais e os calculados numericamente.

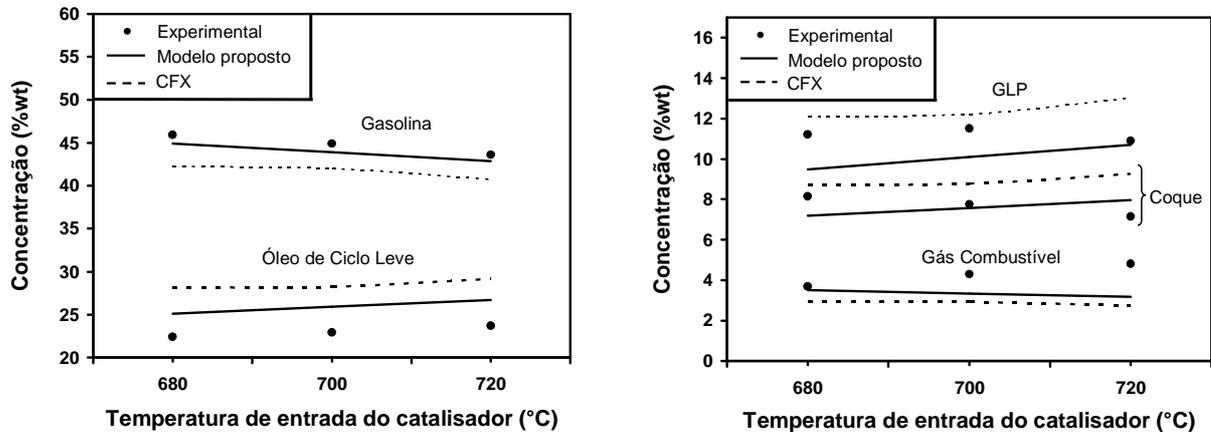


Fig. 6.3 – Concentrações em função da temperatura de entrada do catalisador ($T_{\text{reac}} = 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $H = 18 \text{ m}$)

Deve ser lembrado neste ponto, que a boa concordância entre os resultados obtidos com o CFX em comparação aos dados experimentais disponíveis só foram possíveis devido ao fato de que o modelo cinético foi ajustado de acordo com o procedimento apresentado no capítulo 4. Como este ajuste de constantes foi realizado com base no modelo simplificado, não havia nenhuma garantia de que essas constantes ajustadas poderiam ser utilizadas com relativo sucesso em modelos diferentes daquele para o qual foi feito o ajuste. Esta dúvida existia principalmente devido ao fato de que, até o presente momento, não existe um consenso geral a respeito de qual o grau de influência da fluidodinâmica na determinação dos perfis de concentração dentro do *riser*. É óbvio que o modelo simplificado proposto neste trabalho não é o melhor para um estudo detalhado da fluidodinâmica no interior do *riser*. Contudo, este se mostrou perfeitamente adequado na previsão das concentrações de cada um dos *lumps* do modelo na saída do *riser*.

A seguir, são comparados na Fig. 6.4 os perfis de concentração ao longo do comprimento do *riser*. Os parâmetros operacionais dessa simulação podem ser verificados na TABELA 4.2 e na TABELA 4.3, para a corrida 216G. Pode ser observado na Fig. 6.4 que embora as concentrações na saída do *riser* previstas por cada um dos modelos sejam diferentes em cerca de 10% , os perfis de concentração ao longo do *riser* são muito semelhantes. Em ambos os casos, os gradientes de concentrações são maiores nos dois primeiros metros do *riser* e a partir deste ponto diminuem bastante, de tal forma que as concentrações a partir deste ponto praticamente não mudam mais. Esta constatação, em combinação com o fato de que os erros observados nas

previsões feitas com o CFX em comparação aos dados experimentais disponíveis são da mesma ordem de grandeza aos obtidos com o modelo simplificado, nos induz a concluir que, de uma forma geral, para a determinação dos perfis de concentração ao longo do *riser*, a cinética de reação tem um papel mais importante do que a fluidodinâmica, de tal forma a não justificar a criação de um modelo extremamente complexo do ponto de vista fluidodinâmico se o objetivo principal do estudo são apenas os perfis de concentração. Esse aspecto foi sugerido anteriormente por Theologes e Markatos[74].

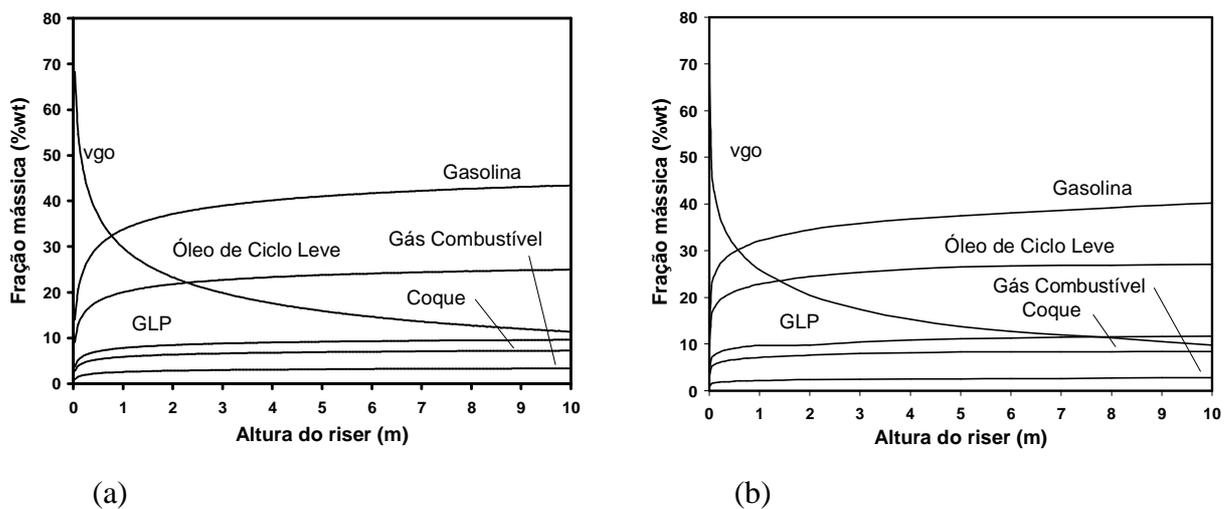


Fig. 6.4 – Perfis de concentração ao longo do *riser*: (a) Modelo proposto (b) CFX

É importante, no entanto, ressaltar que se o ajuste das constantes tivesse sido realizado também com o CFX (o que não foi possível por razões discutidas anteriormente), talvez os erros nas previsões das concentrações em comparação com os dados experimentais pudessem ser diminuídos. Contudo, neste caso é necessário analisar se esta diminuição na diferença entre os resultados experimentais e as possíveis previsões a serem obtidas com um modelo extremamente complexo do ponto de vista fluidodinâmico compensam o enorme esforço computacional assim como o tempo gasto com as simulações de um modelo mais complexo.

A Fig. 6.5 mostra os perfis de velocidade (média na seção transversal) ao longo do *riser*. Observa-se no modelo do CFX que na região onde os gradientes de concentrações são grandes, ou seja, na região onde a taxa de formação de produtos leves a partir do gasóleo é alta, existe um aumento significativo na velocidade média do leito. Isto é devido ao efeito da mudança na massa específica da mistura gasosa que era inicialmente na entrada do *riser* composta apenas pelo gasóleo e que foi convertida em uma série de produtos de menor peso molecular.

O modelo proposto neste trabalho não considera esse efeito de aceleração do leito, uma vez que o escoamento é dito incompressível. Assim foi considerado que a velocidade de entrada

(e conseqüentemente a massa específica na entrada do *riser*) mantém-se constante ao longo de todo o *riser*

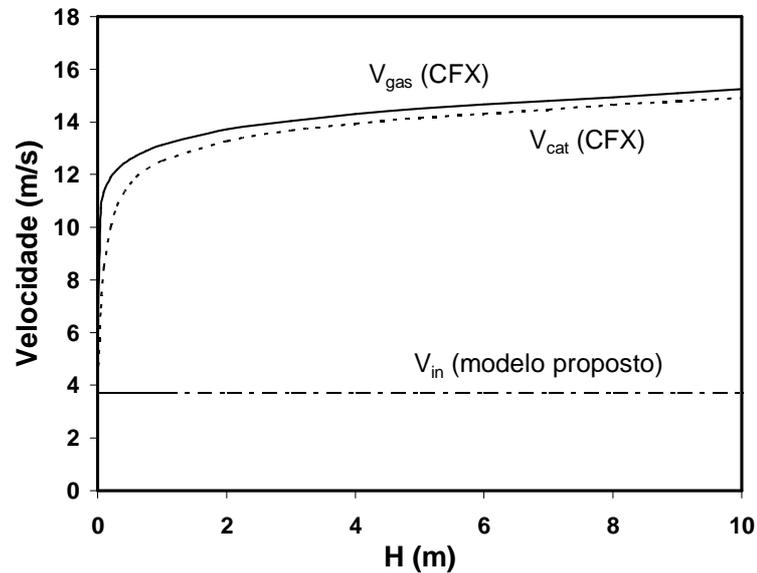


Fig. 6.5 – Velocidades médias na seção transversal ao longo *riser*

A Fig. 6.6 mostra a diferença entre a velocidade na seção de saída do *riser* ($Z = 10$ m) para os dois modelos. Observa-se na Fig. 6.6a a diferença entre os dois perfis de velocidade; enquanto o calculado pelo modelo proposto é parabólico, apresentando uma velocidade no centro do *riser* igual a duas vezes a velocidade média na seção, que no caso é de 3.7 m/s, o perfil calculado pelo CFX é claramente um perfil de velocidades turbulento para o escoamento no interior de um duto, mostrando uma curva muito mais “achatada”. Esta diferença entre os perfis de velocidade na seção transversal da saída do *riser* pode ser melhor observada na Fig. 6.6b, onde são mostrados os perfis de velocidade adimensionais.

Da mesma forma que foi aproximado o campo de velocidade no modelo proposto, também foi aproximada a porosidade, ou seja, a porosidade do leito foi dita igual a porosidade na entrada do *riser*. A Fig. 6.7 compara a porosidade calculada com o modelo do CFX e a porosidade constante utilizada no presente modelo simplificado. Observa-se nesta figura que, de acordo com o modelo do CFX na maior parte do leito, para a presente simulação (corrida 216G), a porosidade é cerca de 99%, portanto parece lógico que esta fosse escolhida como sendo a porosidade do leito, contudo é necessário lembrar que praticamente toda a conversão do gásóleo pesado em produtos mais leves ocorre logo nos primeiros metros do *riser*, e como a porosidade do leito é um fator importante nesta taxa de conversão, optou-se por considerar a porosidade calculada na entrada do *riser*, onde a taxa de reação é maior, como sendo a porosidade do leito.

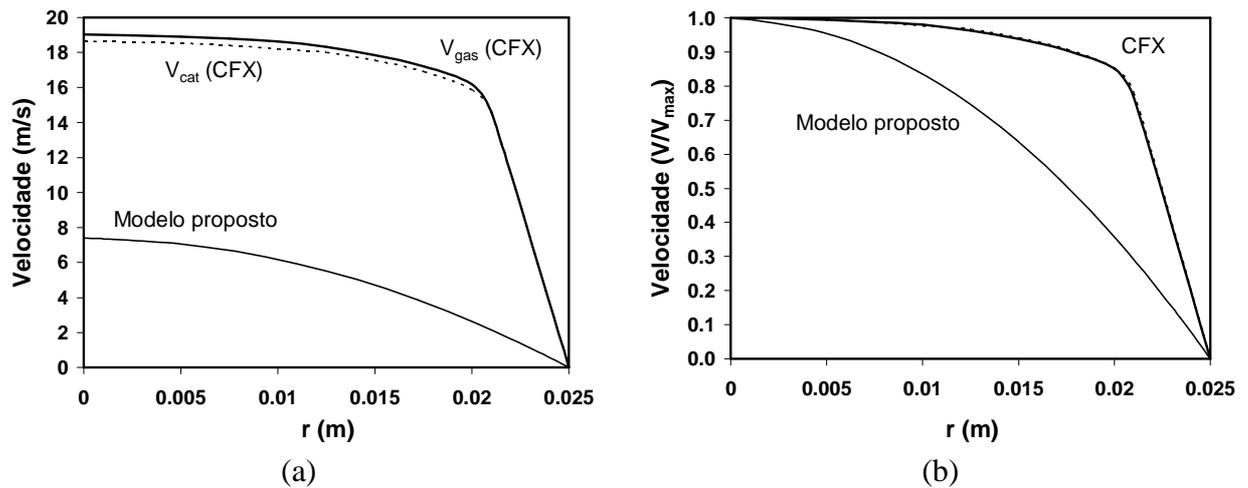


Fig. 6.6 – Perfis radiais de velocidade na saída do *riser*: (a) velocidade real (b) velocidade adimensional

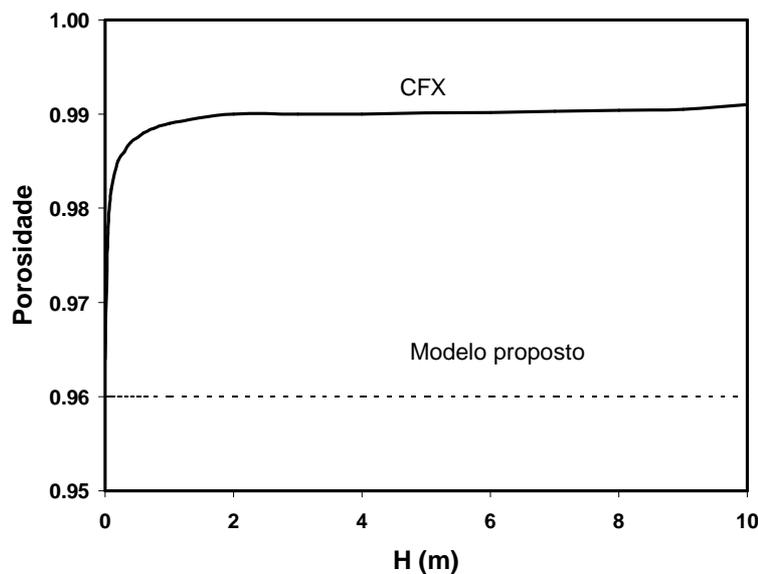


Fig. 6.7 – Porosidade ao longo do *riser*

Finalmente é necessário apenas fazer uma ressalva sobre o custo computacional e o tempo de processamento necessários para a solução do problema com o modelo tridimensional do CFX. Enquanto o modelo simplificado leva menos de 5 min para realizar uma simulação completa partindo de uma condição inicial obtida com a solução de um outro caso (com condições operacionais diferentes) são necessárias em torno de 5 a 6 horas para que a mesma simulação seja realizada com o CFX. É óbvio que a simulação com o modelo mais completo do CFX permite analisar o comportamento ao longo do leito do *riser* de uma série de parâmetros que não podem ser observados no modelo simplificado. São exemplos destes parâmetros: a porosidade, a variação da velocidade, a velocidade relativa entre o particulado e o gás, entre

outros. Contudo, se o objetivo da simulação for puramente a determinação do perfil de concentrações ao longo do *riser*, ou ainda, apenas a conversão de cada componente da mistura calculado na saída do *riser*, um modelo mais simplificado como o apresentado neste trabalho é plenamente satisfatório.

7. OTIMIZAÇÃO

7.1. Introdução

O objetivo principal do desenvolvimento, ajuste e validação experimental de uma determinada modelagem de um problema físico de interesse é o fato de que após a conclusão dessas três etapas, o resultado final é um aplicativo capaz de prever a resposta do sistema físico em análise para uma infinidade de casos. Assim, podem ser simuladas "todas" as condições operacionais e/ou de projeto imagináveis, sem a necessidade de elevados investimentos em um grande número de experimentos que, mesmo assim, estão limitados a um determinado número de casos que podem ser rodados, e que dependem das limitações operacionais da unidade utilizada para os testes.

7.2. Análise paramétrica e otimização

Com o aplicativo validado experimentalmente, é necessário então estabelecer os limites de simulação de cada parâmetro a ser estudado.

Na presente otimização, a unidade piloto anteriormente utilizada para a validação dos resultados [66] foi utilizada como referência para todas as simulações que se seguem. Para tanto os seguintes limites operacionais foram estabelecidos:

- Relação catalisador/gasóleo (COR): de 2 a 30;
- Temperatura de entrada do catalisador (T_{cat}): de 680 °C a 720 °C;
- Temperatura de entrada do gasóleo ($T_{gasóleo}$): de 210 °C a 220 °C;
- Altura do *riser* (H): de 10 a 50 vezes o diâmetro.

Com base nessas faixas operacionais previamente estabelecidas, desenvolveu-se uma análise paramétrica. A análise consistiu da simulação computacional de uma série de casos com o objetivo de analisar a resposta da unidade de craqueamento catalítico dentro das faixas

estabelecidas.

A TABELA 7.1 traz as características gerais de operação da unidade para todas as simulações de otimização realizadas.

TABELA 7.1: Características gerais de operação da unidade durante a otimização

Carregamento	
Vazão mássica de gasóleo (kg/h)	170
Vazão mássica de vapor d'água (kg/h)	8.5
Relação catalisador/gasóleo	2-8
Pressão na entrada do <i>riser</i> (bar)	2.5
Parâmetros físicos	
Massa específica do catalisador (kg/m ³)	1400
Calor específico do catalisador (kJ/kg K)	1.09
Massa específica do gasóleo (kg/m ³)	26
Massa específica do vapor d'água (kg/m ³)	0.7
Calor específico do vapor d'água (kJ/kg K)	2.0
Temperatura de entrada do catalisador (°C)	680
Temperatura de entrada do gasóleo (°C)	210
Temperatura de entrada do vapor d'água (°C)	210 (a mesma do gasóleo)
Viscosidade da fase gasosa (kg/m s)	1.4×10^{-5}
Coefficiente de troca térmica entre as fases (kJ/s K)	1×10^3

A Fig. 7.1 mostra a influência da relação entre as vazões mássicas de catalisador e gasóleo (COR) na conversão de gasóleo em produtos mais leves. Pode ser observado nessa figura, que quanto maior for a quantidade de catalisador (em relação a de gasóleo) maior é a conversão e conseqüentemente maior a geração de gasolina e GLP, os quais são dois produtos de interesse comercial. Para a gasolina, observa-se uma região de máxima conversão para uma relação catalisador/gasóleo ótima¹, $COR_{opt} \approx 15$. Este máximo não é pronunciado, mas é um claro indicativo das possibilidades de otimização do sistema. A mais importante observação, no entanto, proveniente da análise dos resultados mostrados na Fig. 7.1 é que a partir de $COR \approx 18$, não é mais necessário o aumento da quantidade de catalisador, uma vez que a conversão não mais se altera, tendo atingido um patamar (nível máximo), além do qual, não é mais possível o aumento das frações máximas de produtos nobres na saída do *riser*. Assim, pode-se saber a priori o custo necessário de catalisador para um nível máximo de produção. Apenas com esse primeiro resultado, o modelo desenvolvido demonstra o potencial de aplicação prática diretamente na indústria do petróleo.

¹ Este máximo pode melhor ser visualizado na Fig. 7.2b.

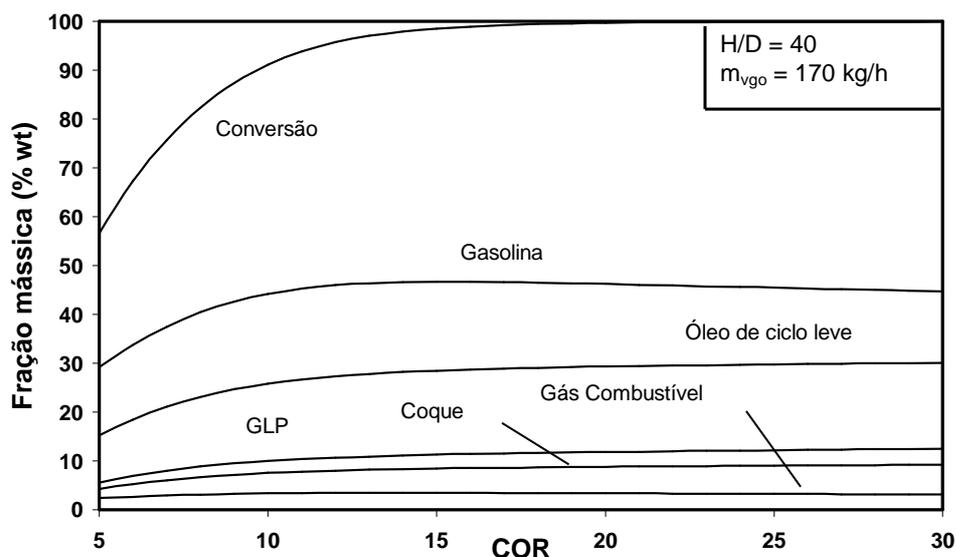


Fig. 7.1 - Influência da relação catalisador/gasóleo na conversão de gasóleo

Prosseguindo a análise, a Fig. 7.2 mostra para o mesmo caso anterior, a influência do comprimento do *riser* (relação H/D) em função da relação entre as vazões de catalisador e gasóleo (COR). Observa-se nessas figuras que quanto maior o comprimento do *riser*, maior é a conversão dos produtos (no caso gasolina, Fig. 7.2b), porém existe um limite a partir do qual esta influência começa a diminuir. Na Fig. 7.2, isto pode ser observado se for notado que a diferença das curvas para $H = 50D$ e $H = 40D$ é bastante menor do que a diferença entre as curvas para $H = 20D$ e $H = 10D$.

Esse resultado nos leva a concluir, que a partir de um certo patamar (aproximadamente $H = 40D$ para as condições operacionais mostradas na TABELA 4.2), o aumento da relação H/D praticamente não contribui mais para a conversão do gasóleo. A influência da relação H/D na conversão final de gasóleo está relacionada na verdade com o tempo de residência da mistura (catalisador mais gasóleo) no interior do *riser*. Para uma mesma vazão de gasóleo e catalisador, teremos uma mesma velocidade média na seção transversal do *riser*, o que implica que o tempo de residência é função apenas do comprimento do *riser* (considerando-se que o diâmetro não varie). O tempo de residência deve ser suficiente para que as reações de craqueamento catalítico possam ocorrer de tal forma a converter a maior quantidade possível de gasóleo em produtos, porém existe um limite de tempo no qual o catalisador é totalmente desativado e a partir deste ponto não adianta mais manter o catalisador em contato com o gasóleo dentro do *riser* que não ocorrerá mais reação.

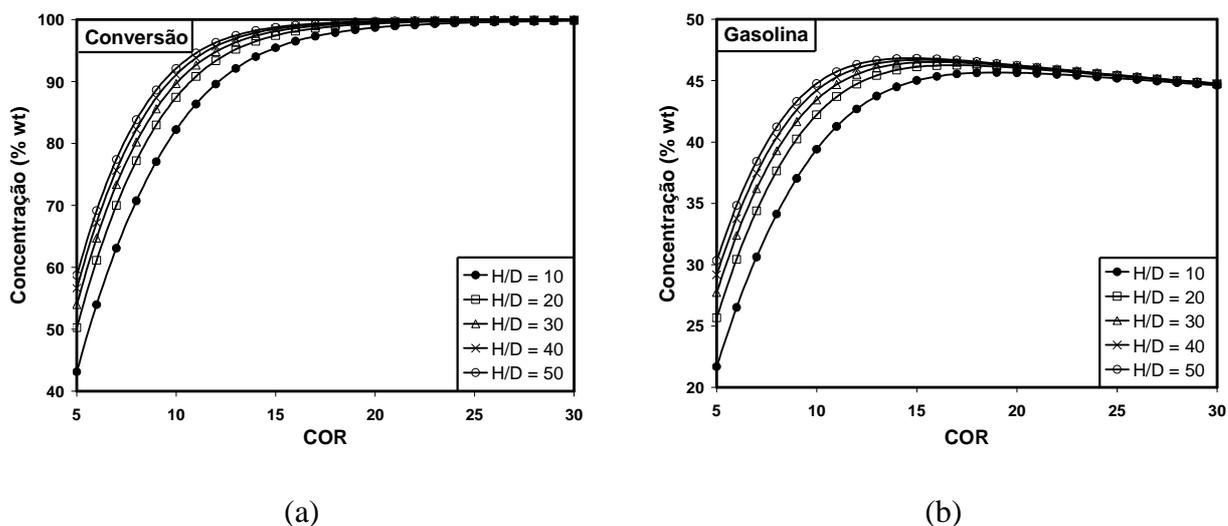


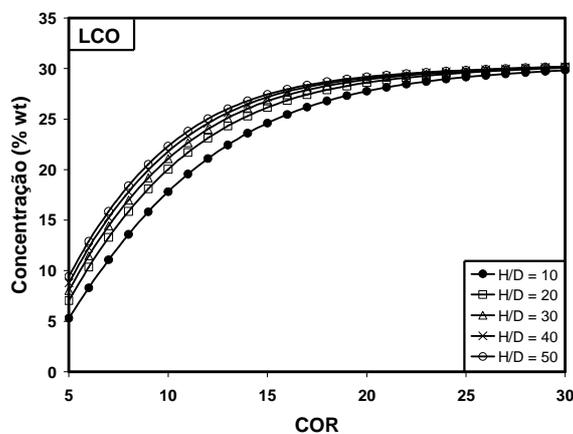
Fig. 7.2 - Influência da relação catalisador/gasóleo e do comprimento do *riser* na conversão: (a) conversão total; (b) gasolina

Observa-se contudo na Fig. 7.2 que se a quantidade de catalisador for muito grande (COR maior do que 20), a influência da altura do *riser* na conversão não é importante. Isto se dá devido ao fato de que se a quantidade de catalisador for muito grande em relação a quantidade de gasóleo, existe uma área suficiente¹ (abundante) para o contato entre o catalisador e o gasóleo, tal que rapidamente todo o gasóleo seja convertido em produtos. Na verdade pode ser dito para este caso, que existe mais área superficial de catalisador do que moléculas de gasóleo disponíveis e desta forma não é necessário que uma molécula deixe o poro do catalisador para que outra possa entrar e ativar a reação de craqueamento; isto é, existem poros de catalisador suficientes para todas as moléculas de gasóleo. Neste caso, a rápida conversão é conseguida às custas de um excesso de catalisador no sistema, o que não é desejado em virtude dos custos com a manutenção de catalisador na unidade.

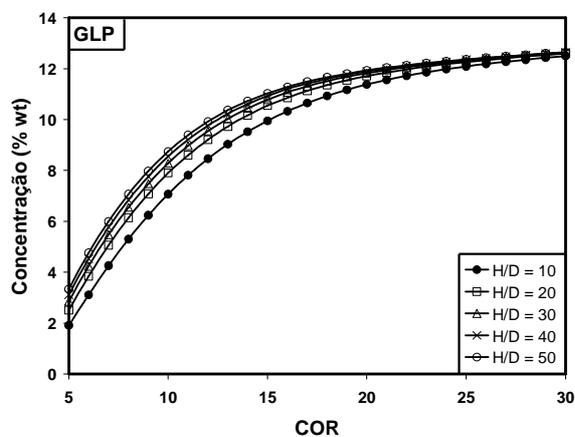
Comportamento semelhante pode ser observado para os demais *lumps*, contudo o máximo na conversão observado na Fig. 7.2 para a gasolina ocorre adicionalmente apenas para o gás combustível. O aumento na conversão (fração mássica) de GLP e coque que continua ocorrendo mesmo após ter cessado a conversão de gasóleo em produtos, ocorre devido a conversão de gasolina nesses produtos, ocasionando assim a diminuição na fração mássica de gasolina observada na Fig. 7.2b e fazendo com que os mesmos não alcancem um ponto de máxima conversão em função da relação catalisador/gasóleo (COR). O gás combustível não é afetado por este fenômeno devido ao fato de que, no presente modelo cinético, a conversão de

¹ área na superfície e no interior dos poros do catalisador.

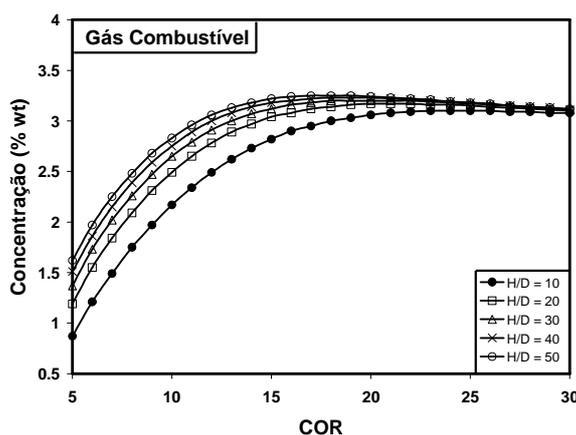
gasolina em gás combustível é bem pequena, contudo parte do gás combustível é convertido em coque provocando o aparecimento de um máximo na conversão observado na Fig. 7.3c.



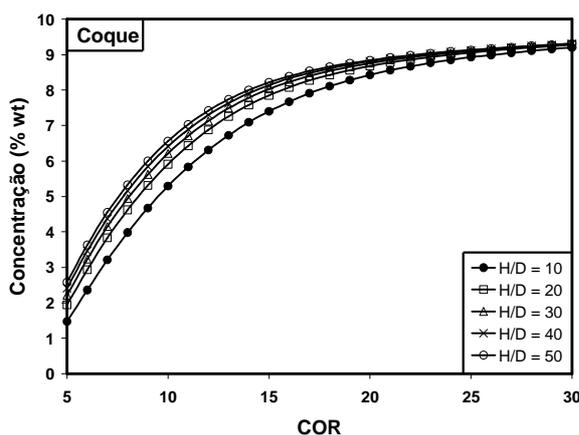
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 7.3 - Influência da relação catalisador/gasóleo e do comprimento do *riser* na conversão: (a) LCO, (b) GLP, (c) Gás Combustível, (d) coque

Esse fenômeno de “sobrecraqueamento” também é fortemente influenciado pela temperatura de reação. A razão do LCO não ser convertido em produtos mais leves, da mesma forma que a gasolina, ocorre em razão de que, como no presente modelo cinético sua energia de ativação é maior do que a da gasolina, com o aumento da temperatura de reação que pode ser observada na Fig. 7.4, a conversão de LCO, vista na Fig. 7.3a, nos produtos mais leves acaba sendo desprezível quando a temperatura alcança cerca de 570 °C (COR \approx 20). Como não há mais vgo para ser convertido em LCO e este não é mais convertido em produtos mais leves, sua fração mássica tende a manter-se praticamente constante a partir deste ponto, como mostra a Fig. 7.3a.

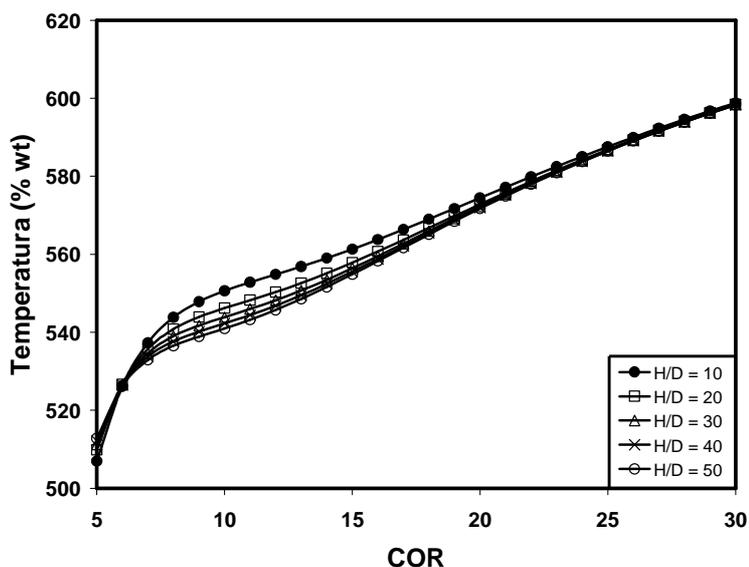


Fig. 7.4 – Influência da relação catalisador/gasóleo e do comprimento do *riser* na temperatura de reação¹

A próxima análise baseia-se não na conversão de vgo em produtos, mas sim nas vazões mássicas de cada produto. Partindo do princípio de que existe uma vazão mássica de catalisador com que uma determinada unidade possa operar, variando-se a massa de gasóleo e fixando todas as demais condições operacionais, tem-se como parâmetro a otimizar na análise, a relação catalisador/gasóleo onde a vazão mássica de um determinado produto (gasolina, por exemplo) é máxima. Em outras palavras, procura-se a produção máxima de um determinado produto para uma restrição de vazão mássica de catalisador fixa. Esta é a formulação deste problema de otimização.

Com esta análise é possível explicar, por exemplo, por que certas unidades industriais relatadas em alguns trabalhos [24, 25, 54] operam com uma relação COR menor do que 5, uma vez que nesta condição a conversão de vgo em um conjunto de produtos pode ficar abaixo de 60%.

A Fig. 7.5 mostra uma simulação onde, com base nos parâmetros operacionais mostrados na TABELA 4.2, é fixada a vazão mássica de catalisador em 600 kg/h. Variando-se a vazão mássica de gasóleo de tal forma a se percorrer uma faixa de COR entre 5 e 14, pode ser

¹ na verdade essa temperatura de reação é a temperatura na saída do *riser* que é igual para as duas fases e que permanece praticamente constante durante quase todo o comprimento do *riser*, variando significativamente apenas nos primeiros metros do *riser*.

observado nessa figura que a produção máxima de gasolina (em vazão mássica), é conseguida com algo em torno de $COR \approx 3$. Contudo neste ponto a conversão de vgo é muito pequena (em torno de 30%) de tal forma que este não é, por assim dizer, o ponto ideal de operação da unidade. Se a unidade for operada com uma relação de $COR \approx 5$, esta estará operando muito próxima a máxima produção de LCO e GLP, e ainda assim com uma grande vazão mássica de gasolina, porém neste caso a conversão total de vgo é bem maior.

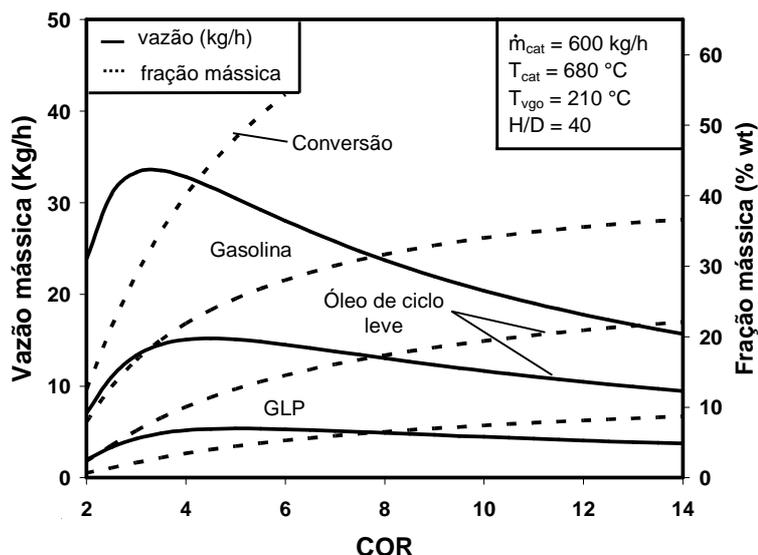


Fig. 7.5 – Conversão em vazão mássica de gasolina, LCO e GLP em função da relação catalisador/gasóleo, COR

A mesma análise da Fig. 7.5 foi também realizada para vazões de catalisador de 400, 800 e 1000 kg/h. É mostrado na Fig. 7.6 um resumo desses resultados onde são mostradas as curvas de COR ótimos da máxima vazão mássica em função da vazão mássica de catalisador. Observa-se nessa figura que a variação do ponto de COR ótimo é pouco dependente da vazão mássica de catalisador, e mantém-se sempre entre 3 e 4 para o *lump* da gasolina. Para os outros dois *lumps* (LCO e GLP), o ponto de COR ótimo para todas as vazões mássicas de catalisador analisadas, encontra-se entre 4 e 6.

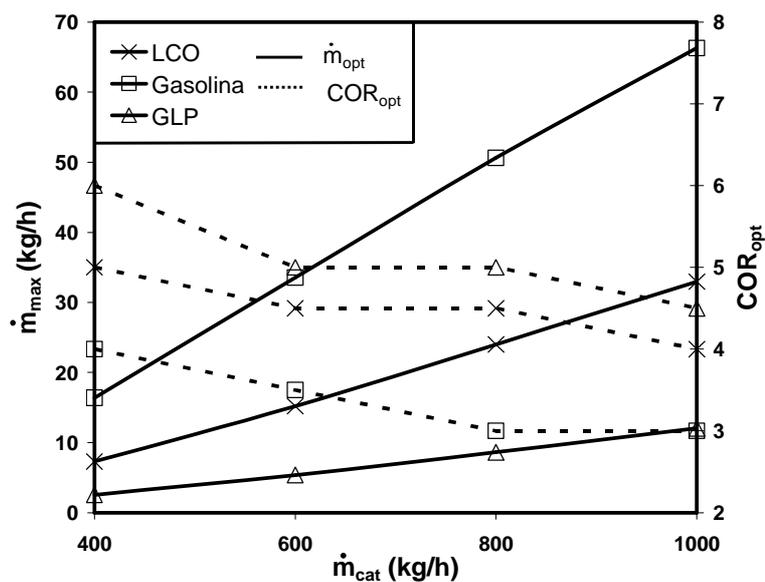


Fig. 7.6 – Efeito da variação da vazão mássica de catalisador em \dot{m}_{max} e COR_{opt}

A Fig. 7.7 confirma a análise feita sobre a Fig. 7.6, para o *lump* da gasolina, onde o ponto de máxima produção de gasolina encontra-se sempre próximo à relação catalisador/gasóleo igual a 3, mostrando desta forma a “robustez” do ótimo encontrado.

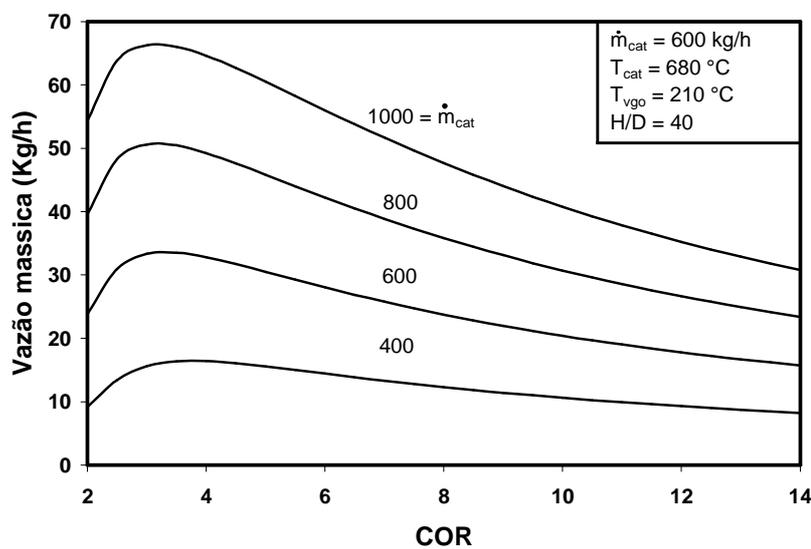


Fig. 7.7 – Curvas de conversão (em vazão mássica) para a gasolina

7.3. Otimização termodinâmica

Na indústria do petróleo, é reconhecida a importância do *riser* numa planta de craqueamento catalítico de gasóleo. Em virtude disto, muitos trabalhos de dimensionamento e simulação de condições ótimas de operação podem ser encontrados na literatura. No entanto, esses trabalhos normalmente abordam dois pontos críticos na simulação do *riser*: a fluidodinâmica e a cinética de reação do craqueamento catalítico.

Uma possibilidade, que não foi até o momento explorada na literatura técnica, é a análise de geração de entropia no *riser*, bem como a exergia destruída no processo como um todo. Pretende-se neste trabalho dar os primeiros passos neste sentido. A seguir, é apresentada uma proposta para o cálculo da geração de entropia total no processo de craqueamento catalítico que ocorre no interior do *riser*, seguido de uma análise exérgica do processo.

É importante deixar claro, que o estudo da geração de entropia no *riser* é efetuado após todos os demais cálculos terem sido feitos. Após a determinação dos campos de concentrações, esses valores são utilizados em pós-processamento para a determinação da entropia gerada, e assim quantificando as perdas termodinâmicas ocorridas no processo.

Para a determinação da geração de entropia devido ao processo de craqueamento catalítico é necessário a determinação de fluxos mássicos da propriedade entropia para cada um dos *lumps* ($\dot{m}_i s_i$), os quais podem surgir ou desaparecer durante a passagem da mistura pelo *riser*. Esse procedimento é descrito a seguir.

7.3.1. Cálculo da entropia gerada

A taxa de geração de entropia total em cada elemento de volume do domínio em análise (interior do *riser*), definido pela malha escolhida para discretizar o domínio de solução é calculada como se segue [6], utilizando-se a metodologia de elementos de volume apresentada por Vargas *et al.* [77].

$$\dot{S}_{\text{gen, ev}} = \frac{\partial S_{\text{ev}}}{\partial t} - \left(\sum_{i=1}^{N+2} \dot{m}_i s_i \right)_{\text{entrada}} + \left(\sum_{i=1}^{N+2} \dot{m}_i s_i \right)_{\text{saída}} - \left(\frac{Q}{T} \right) \quad (7.1)$$

onde s_i é a propriedade entropia específica do componente i (kJ/kg K), \dot{m}_i é o fluxo mássico do componente i (kg/s), N o número de *lumps*, \dot{Q}/T a parcela de geração de entropia devido as reações químicas onde \dot{Q} é representado pela variação da entalpia de reação (ΔH_{reac}) em cada elemento de volume. Os últimos dois *lumps* ($N+1$ e $N+2$) correspondem ao vapor d'água e ao

catalisador, respectivamente.

Para a simulação em regime permanente, o termo $\partial S_{ev}/\partial t$ é nulo. Além disso, para a simulação em regime transiente, adota-se a hipótese simplificadora de desprezar o termo $\partial S_{ev}/\partial t$ relação aos outros termos do segundo membro da Eq. (7.1).

Finalmente, a geração de entropia total no interior do *riser* é dada por:

$$\dot{S}_{gen} = \sum_{ev=1}^{n_{ev}} \dot{S}_{gen,ev} \quad (7.2)$$

onde n_{ev} é o número total de elementos de volume definido pela malha escolhida para discretizar o domínio de cálculo.

Na Eq. (7.1), é necessário estimar para cada um dos *lumps* o valor da entropia s . Como o *lump* é um pseudo componente, não existe disponível na literatura técnica valores tabelados para a entropia. Em virtude disto foi necessário aproximar o valor da entropia com base nas seguintes hipóteses:

- 1) todos os pseudo componentes¹ (*lumps*) comportam-se como gás ideal;
- 2) cada *lump* do modelo é representado por um hidrocarboneto¹ em estado de gás ideal de mesma (ou o mais próximo possível) massa molecular.

A primeira hipótese é perfeitamente justificável sobre o ponto de vista de que o modelo já considera que todo o gásóleo entra no *riser* na fase gasosa (totalmente vaporizado), além do fato de que como as pressões no *riser* são baixas é aceitável a hipótese de que os *lumps* do modelo tenham um comportamento de gás ideal.

A segunda hipótese, por outro lado, apresenta uma aproximação bem mais forte. É possível encontrar hidrocarbonetos de mesmo peso molecular, mas com propriedades físicos/químicas completamente diferentes, porém devido a falta de maiores informações a respeito da composição química de cada *lump*, essa aproximação foi necessária.

Para um gás ideal, a variação na entropia pode ser aproximada através da seguinte relação termodinâmica (tabela 4.2 de Bejan [6])

$$ds = \frac{C_p}{T} dT - \frac{R}{P} dP \quad (7.3)$$

Se for considerado um estado inicial, onde são conhecidos T_0 , P_0 e S_0 , é possível integrar a Eq. (7.3) de tal forma a se determinar a entropia a uma dada condição de temperatura e pressão.

¹ exceto o coque que terá um tratamento especial.

Desta forma, integrando a Eq. (7.3) obtém-se

$$\int_{s_0}^s ds = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_0}^P \frac{R}{P} dP \quad (7.4)$$

Para avaliar a Eq. (7.4) é necessário dispor de C_p em função da temperatura ($C_p = C_p(T)$). Para tanto, como foi discutido antes, para cada um dos *lumps* do modelo cinético (exceto o coque) foi associado um hidrocarboneto de mesma massa molecular de acordo com a TABELA 7.2 abaixo. Para o coque, como sua composição é na maior parte carbono puro, o seu calor específico foi aproximado com o calor específico do carbono grafite, mesmo sendo a massa molecular de ambos muito diferente, o que neste caso não é importante uma vez que o carbono grafite foi escolhido para representar o coque em virtude de sua composição química e não com base na massa molecular como foi feito para os demais *lumps*.

TABELA 7.2: Associação dos *lumps* com seus respectivos hidrocarbonetos de mesma massa molecular

lump	Hidrocarboneto	Massa molecular (kg/kmol) (lump/hidrocarboneto)
vgo	n-octadecano (C ₁₈ H ₃₈)	(422.80/254.500)
LCO	n-octadecano (C ₁₈ H ₃₈)	(254.50/254.500)
Gasolina	n-octano (C ₈ H ₁₈)	(114.20/114.231)
GLP	propano (C ₃ H ₈)	(44.10/44.097)
Gás Combustível	metano (CH ₄)	(16.04/16.043)
Coque	carbono grafite	(12/-)

O calor específico a pressão constante (C_p) dos *lumps* vgo, LCO, Gasolina, GLP e Gás Combustível foram determinados através da Eq. (7.5). Esta correlação é válida para temperaturas entre e 200 a 1500 K.

$$C_p = C_1 + C_2 \left[\frac{C_3/T}{\sinh\left(\frac{C_3}{T}\right)} \right]^2 + C_4 \left[\frac{C_5/T}{\cosh\left(\frac{C_5}{T}\right)} \right]^2 \quad (7.5)$$

onde C_1 , C_2 , C_3 , C_4 e C_5 são constantes tabeladas retiradas da tabela 2-198 de Perry [59].

A substituição da Eq. (7.5) na Eq. (7.4) iria resultar em uma expressão algébrica final bastante complicada, necessitando de esforço computacional extra para a determinação dos C_p 's de cada um dos *lumps*. Como foi feita uma aproximação do *lump* por um hidrocarboneto de peso molecular próximo, seria incoerente, dado ao esforço necessário, tentar calcular exatamente a integral dada pela Eq. (7.4). Por outro lado, o comportamento das curvas geradas pela Eq. (7.5) são bastante suaves dentro da faixa de temperaturas de interesse para o craqueamento catalítico,

de tal forma que podem ser bem aproximadas por um polinômio de segundo grau (TABELA 7.3). A Fig. 7.8 mostra o gráfico obtido com a aplicação da Eq. (7.5) para cada um dos *lumps* do modelo, exceto o vgo que devido ao seu alto peso molecular não pode ser aproximado por nenhum hidrocarboneto de peso molecular semelhante disponível.

O coque, no estado sólido, foi aproximado pela curva de calores específicos do carbono grafite a qual é dada por (tabela 2-194 de Perry [59])

$$C_{p_{\text{coque}}} = 2.673 + 0.002517T - \frac{1169900}{T^2} \quad (7.6)$$

e que também foi aproximada por um polinômio de segundo grau (TABELA 7.3).

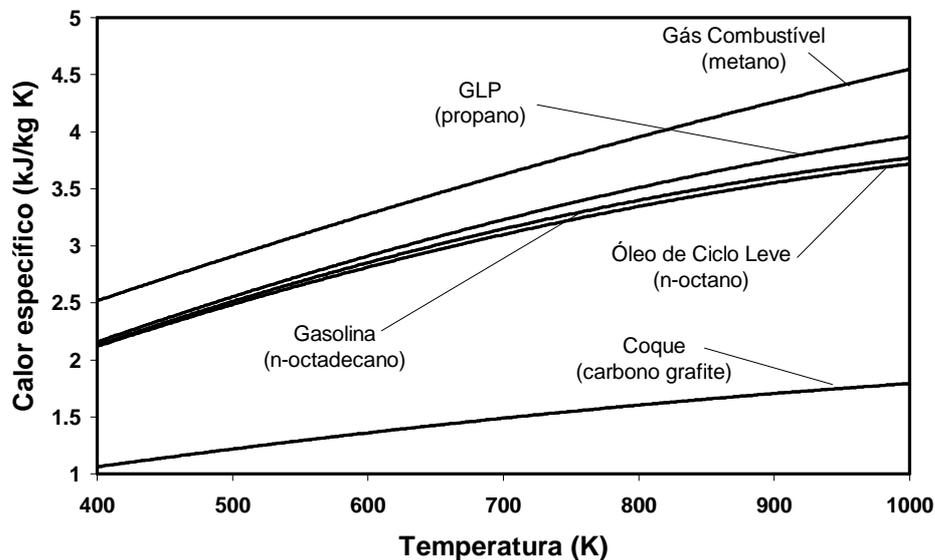


Fig. 7.8 – Calores específicos para cada um dos *lumps* calculados pela Eq. (7.5)

Observando com cuidado a Fig. 7.8 nota-se que quanto maior é o peso molecular do hidrocarboneto, mais próximo ficam as curvas de C_p . Com base nesta hipótese e em virtude da falta de uma aproximação melhor para o *lump* vgo, foi utilizada para o vgo a mesma curva com a qual foi aproximado o *lump* LCO.

Cada uma das curvas mostradas na Fig. 7.8 foi aproximada por um polinômio de segundo grau na forma

$$C_p = a_1 T^2 + a_2 T + a_3 \quad (7.7)$$

Os polinômios correspondentes a cada uma das curvas mostradas na Fig. 7.8 são mostrados na TABELA 7.3. Essa tabela mostra também o polinômio interpolador para o vapor

d'água e o C_p constante utilizado para o catalisador.

TABELA 7.3: Aproximação dos calores específicos de cada um dos *lumps*

<i>lump</i>	Calor específico
vgo	$C_p = -2 \times 10^{-06} T^2 + 0.0055 T + 0.2513$ [kJ/kg K]
LCO	$C_p = -2 \times 10^{-06} T^2 + 0.0055 T + 0.2513$ [kJ/kg K]
Gasolina	$C_p = -2 \times 10^{-06} T^2 + 0.0057 T + 0.1969$ [kJ/kg K]
GLP	$C_p = -2 \times 10^{-06} T^2 + 0.0058 T + 0.1550$ [kJ/kg K]
Gás Combustível	$C_p = -1 \times 10^{-06} T^2 + 0.0048 T + 0.7505$ [kJ/kg K]
Vapor d'água	$C_p = 0.807 \times 10^{-12} T^4 - 2.964 \times 10^{-09} T^3 + 4.152 \times 10^{-06} T^2 - 1.108 \times 10^{-03} T + 4.08$ [kJ/kg K]
Coque*	$C_p = -7 \times 10^{-06} T^2 + 0.0022 T + 0.3033$ [kJ/kg K]
Catalisador*	$C_p = 1.09$ [kJ/kg K]

*sólido

Para os hidrocarbonetos, aproximados como gases ideais, substituindo-se a Eq. (7.7) na Eq. (7.4) e realizando a integração, obtém-se a seguinte expressão para o cálculo da entropia

$$s_i = s_{0,i} + \frac{1}{2} a_1 (T^2 - T_0^2) + a_2 (T - T_0) + a_3 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + \frac{R}{M_i} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (7.8)$$

onde i indica o *lump* e 0 o estado inicial de referência.

Na Eq. (7.8), $T_0 = 298.15$ K, $P_0 = 1$ bar e os valores para $s_{0,i}$ são obtidos da tabela 2-221 de Perry [59].

Para os sólidos, coque e catalisador, a Eq. (7.3) deve ser reescrita como

$$\int_{s_0}^s ds = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (7.9)$$

desta forma, combinando as Eq. (7.8) e (7.9), obtém-se a expressão para o cálculo de entropia para o coque e o catalisador, dada por

$$s_i = s_{0,i} + \frac{1}{2} a_1 (T^2 - T_0^2) + a_2 (T - T_0) + a_3 \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (7.10)$$

A entropia total gerada dentro do *riser* é computada através da soma da entropia gerada em cada um dos elementos de volume da malha, para cada um dos componentes (*lumps*) da mistura. Desta forma, faz-se necessário a determinação dos fluxos mássicos da propriedade entropia de cada um dos componentes ($\dot{m}_i s_i$) em cada elemento de volume da malha.

Na Fig. 7.9 é mostrado esquematicamente os fluxos mássicos de cada componente na entrada ($\dot{m}_i^b Y_b$) e na saída ($\dot{m}_i^t Y_t$) de cada elemento de volume. Como pode ser observado nesta

figura, foram desprezados os fluxos mássicos na direção radial¹.

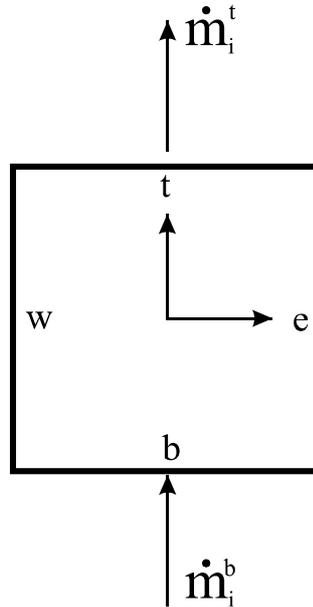


Fig. 7.9 – Volume de controle para o cálculo dos fluxos mássicos de entropia

Os fluxos mássicos de cada componente na entrada (*bottom*) e na saída (*top*) de cada elemento de volume mostrado na Fig. 7.9 são avaliados através das equações

$$\dot{m}_i^b = Y_i^b \dot{m}_{\text{total}} \quad (7.11)$$

$$\dot{m}_i^t = Y_i^t \dot{m}_{\text{total}} \quad (7.12)$$

onde i indica o componente, b , e t indicam a face do elemento de volume, A é a área e V a velocidade na direção z , ambos normais a face do elemento de volume, de acordo com a Fig. 7.9.

A Eq. (7.2) pode ser reescrita como

$$\dot{S}_{\text{gen}} = \sum_{\text{ev}}^{n_{\text{ev}}} \left(\sum_{i=1}^{N+2} \dot{m}_{\text{out}} s_{\text{out}} - \sum_{i=1}^{N+2} \dot{m}_{\text{in}} s_{\text{in}} - \frac{\Delta H_{\text{reac}}}{T} \right) \quad (7.13)$$

ou com o auxílio das Eqs. (7.11)-(7.12)

$$\dot{S}_{\text{gen}} = \sum_{\text{ev}}^{n_{\text{ev}}} \left(\sum_{i=1}^{N+2} (\dot{m}_i^t s_t - \dot{m}_i^b s_b) - \frac{\Delta H_{\text{reac}}}{T} \right) \quad (7.14)$$

¹ A primeira versão desta formulação incluía também os fluxos radiais, contudo foi observado que a contribuição para a geração de entropia desses fluxos radiais é desprezível.

onde N é o número de espécies (*lumps*).

7.3.2. Análise exérgica

A otimização termodinâmica de um processo qualquer contempla o estudo e quantificação das perdas fluidas e térmicas do sistema em análise. Estas perdas estão diretamente associadas às irreversibilidades do sistema e normalmente são devidas à perda de carga de um fluido escoando, aos gradientes de temperatura e para sistemas reativos, ao calor gerado ou consumido pelas reações químicas, que ocorrem durante o processo. Minimizar essas perdas significa minimizar as irreversibilidades, i.e., a exergia destruída no processo (consumida pelo processo e perdida para o ambiente) visando-se sempre o máximo rendimento termodinâmico do sistema.

A presente análise consiste em um estudo exérgico para o sistema, ou seja, da exergia total disponibilizada pelos produtos do processo (inclusive o coque, que é utilizado para aquecer o catalisador no regenerador) é descontada toda a exergia destruída durante o processo (devido ao aquecimento das massas utilizadas pelo processo e ao calor rejeitado para o ambiente). O esquema mostrado na Fig. 7.10 traz todos os fluxos mássicos e energéticos envolvidos no processo de craqueamento catalítico. A parte tracejada representa os processos que ocorrem fora do *riser*, os quais precisam ser considerados na análise exérgica, uma vez que a exergia total disponível dos produtos foi avaliada à temperatura de referência¹ (T_0) de 25 °C.

Inicialmente, o gasóleo e o vapor (água) encontram-se à temperatura ambiente ($T_0 = 25$ °C). Antes da entrada no *riser*, estas massas são aquecidas de tal forma que parte da exergia disponível é gasta (destruída) durante o processo de aquecimento. Essas perdas são representadas na Fig. 7.10 pelas entradas por baixo e pela direita, na parte inferior do *riser*.

O catalisador também precisa ser aquecido até sua temperatura de entrada no *riser* (T_{cat}^{in}), contudo, como este fica circulando dentro do sistema, ao contrário das vazões de gasóleo e vapor d'água que passam pelo *riser* sem retornar, a exergia destruída pelo aquecimento e resfriamento do catalisador são consideradas separadamente. O catalisador que sai do *riser* à temperatura T_{cat}^{out} perde calor durante o seu trajeto através do *striper* e das tubulações até a entrada no regenerador. Essa quantidade de calor perdida com o resfriamento do catalisador é representada na Fig. 7.10 através da parcela $\dot{Q}_{0,cat}$, constituindo desta forma uma parcela de exergia destruída com o

¹ Valores tabelados [79].

resfriamento do catalisador. No regenerador, o catalisador é novamente aquecido até a temperatura de entrada no *riser* (T_{cat}^{in}), de tal forma que também é necessário quantificar uma parcela de exergia destruída no aquecimento do catalisador. O calor necessário para o aquecimento do catalisador é representado na Fig. 7.10 através da parcela \dot{Q}_{cat} .

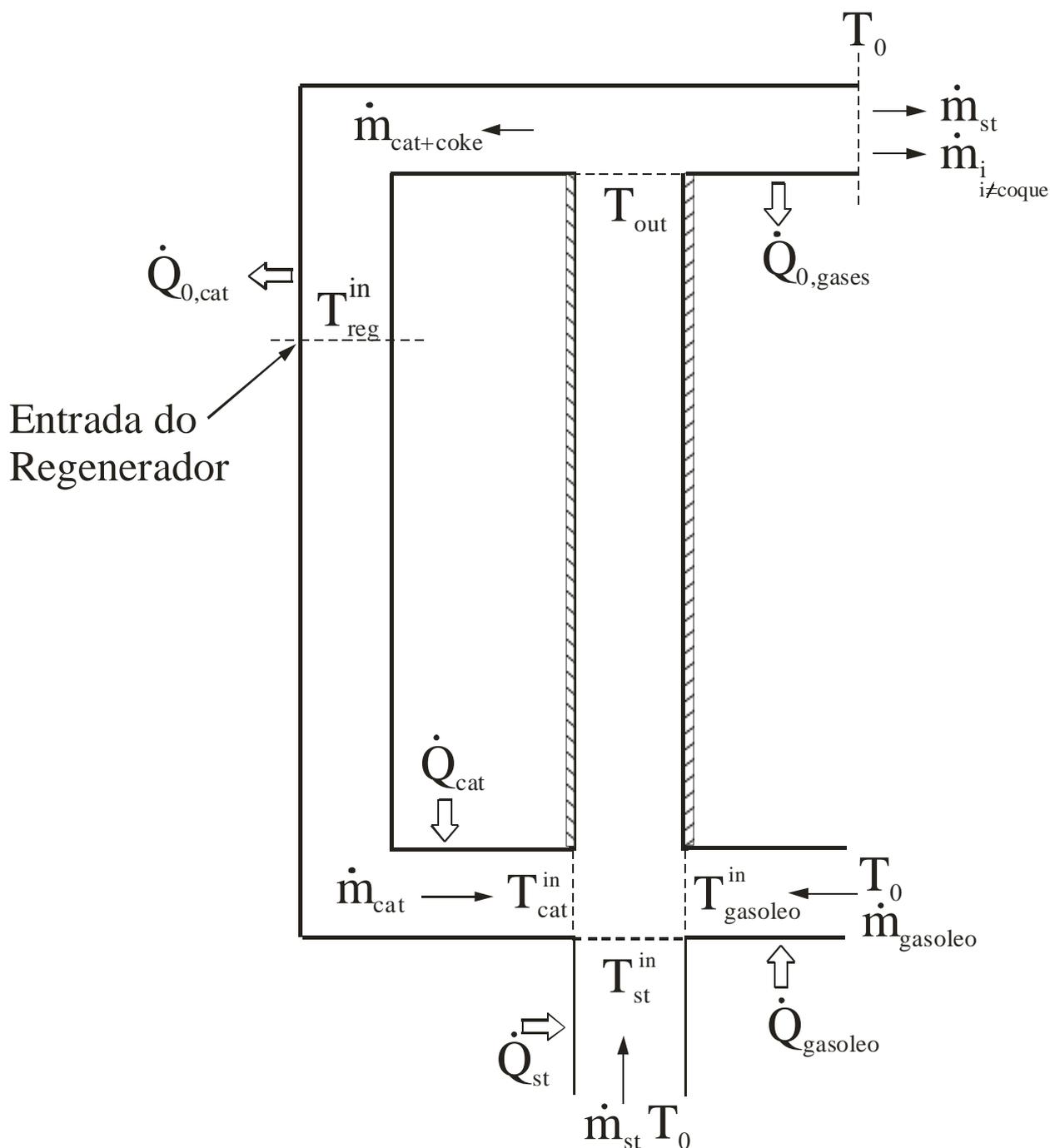


Fig. 7.10 – Geração de entropia no *riser*

Na saída do *riser*, as vazões mássicas de produtos e vapor saem a temperatura T_{out} e precisam ser resfriadas até a temperatura ambiente (T_0), que é admitida como a temperatura em

que os produtos são disponibilizados para consumo, caracterizando desta forma, mais uma parcela de exergia destruída que precisa ser quantificada. Os produtos (\dot{m}_i) que saem do *riser* precisam ainda passar pela seção de fracionamento, contudo para a presente análise é importante notar apenas que estes produtos serão disponibilizados para consumo a temperatura de referência T_0 , sendo necessário quantificar somente a energia perdida no resfriamento deste produtos.

A exergia líquida dos produtos disponibilizada pelo processo pode, portanto, ser quantificada através da seguinte equação

$$\dot{E}_{\text{net}} = \dot{E}_{\text{prod}} - \dot{E}_{\text{destruída}} \quad (7.15)$$

ou, quantificando-se separadamente cada parcela de exergia destruída

$$\dot{E}_{\text{net}} = \dot{E}_{\text{prod}} - \dot{E}_{\text{cat}} - \dot{E}_{\text{gasoleo}} - \dot{E}_{\text{st}} - \dot{E}_{\text{resf}} - T_0 \dot{S}_{\text{gen}} \quad (7.16)$$

O primeiro termo à direita da Eq. (7.16) representa a exergia total que é disponibilizada pelos produtos, após todo o processo de craqueamento, ou seja, esta é a exergia disponível para ser utilizada. Esta exergia total dos produtos disponível para ser utilizada como combustível pode ser quantificada como

$$\dot{E}_{\text{prod}} = (1 - Y_{\text{vgo}}) \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \text{vgo}}}^N \dot{m}_i \xi_i \quad (7.17)$$

onde, ξ_i é a exergia química de cada produto a temperatura de referência T_0 , \dot{m}_i é a vazão mássica de cada produto da mistura, i caracteriza o produto (*lump*) e N é o número de componentes (*lumps*) da mistura.

Na Eq. (7.17), o coque, mesmo não sendo um produto, é considerado na quantificação da exergia disponível, uma vez que sua exergia é aproveitada, como fonte de calor, durante a sua queima no regenerador.

Para a determinação dos ξ_i foi considerada a mesma hipótese de se aproximar cada *lump* da mistura por um hidrocarboneto de peso molecular próximo (TABELA 7.2), assim como o coque por carbono grafite. Os valores de ξ_i foram retirados da tabela 7.3 de Bejan [6].

Os demais termos a direita da Eq. (7.16) representam separadamente cada uma das parcelas de exergia destruídas durante o processo: \dot{E}_{cat} representa a exergia destruída para o resfriamento do catalisador no trajeto entre o *riser* e o regenerador e também para o aquecimento do catalisador antes da entrada no *riser*, \dot{E}_{gasoleo} e \dot{E}_{st} são as exergias destruídas para o

aquecimento do gásóleo e da água, respectivamente, desde a temperatura de referência T_0 até a temperatura de entrada no *riser*, \dot{E}_{resf} a exergia destruída no resfriamento dos produtos e do vapor d'água que saem do *riser* e $T_0\dot{S}_{\text{gen}}$ é a exergia destruída devido à entropia gerada durante o trajeto da mistura (catalisador + gásóleo + vapor) no *riser*. A quantificação de cada um destes termos é feita, de acordo com a nomenclatura utilizada na Fig. 7.10, através das seguintes equações:

$$\dot{E}_{\text{cat}} = \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{out}}}\right) \dot{Q}_{\text{cat}}^{\text{resf}} + \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{cat}}^{\text{in}}}\right) \dot{Q}_{\text{cat}}^{\text{aque}} \quad (7.18)$$

$$\dot{E}_{\text{gasoleo}} = \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{gasoleo}}^{\text{in}}}\right) \dot{Q}_{\text{gasoleo}} \quad (7.19)$$

$$\dot{E}_{\text{st}} = \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{st}}^{\text{in}}}\right) \dot{Q}_{\text{st}} \quad (7.20)$$

$$\dot{E}_{\text{resf}} = \left(1 - \frac{T_0}{T_{\text{out}}}\right) (\dot{Q}_{\text{st}}^{\text{resf}} + \dot{Q}_{\text{prod}}^{\text{resf}}) \quad (7.21)$$

onde

$$\dot{Q}_{\text{cat}}^{\text{resf}} = \dot{m}_{\text{cat}} C_{p_{\text{cat}}} (T_{\text{out}} - T_{\text{reg}}^{\text{in}}) \quad (7.22)$$

$$\dot{Q}_{\text{cat}}^{\text{aquec}} = \dot{m}_{\text{cat}} C_{p_{\text{cat}}} (T_{\text{cat}}^{\text{in}} - T_{\text{reg}}^{\text{in}}) \quad (7.23)$$

$$\dot{Q}_{\text{gasoleo}} = \dot{m}_{\text{gasoleo}} C_{p_{\text{gasoleo}}} (T_{\text{gasoleo}}^{\text{in}} - T_0) \quad (7.24)$$

$$\dot{Q}_{\text{st}} = \dot{m}_{\text{agua}} C_{p_{\text{agua}}} (T_{\text{agua}}^{\text{vap}} - T_0) + \dot{m}_{\text{agua}} L_{\text{agua}} + \dot{m}_{\text{st}} C_{p_{\text{st}}} (T_{\text{st}}^{\text{in}} - T_{\text{st}}^{\text{vap}}) \quad (7.25)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{prod}} = & (\dot{m}_{\text{vgo}} + \dot{m}_{\text{lco}} + \dot{m}_{\text{gsI}}) [C_{p_{\text{cond}}^{\text{liq}}} (T_{\text{cond}}^{\text{vap}} - T_0) + L_{\text{cond}} + C_{p_{\text{cond}}^{\text{v}}} (T_{\text{out}} - T_{\text{cond}}^{\text{vap}})] + \\ & \dot{m}_{\text{GLP}} C_{p_{\text{GLP}}^{\text{v}}} (T_{\text{out}} - T_0) + \\ & \dot{m}_{\text{GasComb.}} C_{p_{\text{GasComb.}}} (T_{\text{out}} - T_0) + \\ & \dot{m}_{\text{coke}} C_{p_{\text{coke}}^{\text{v}}} (T_{\text{out}} - T_0) \end{aligned} \quad (7.26)$$

$$\dot{Q}_{st}^{resf} = \dot{m}_{\text{agua}} C_{p_{\text{agua}}} (T_{\text{agua}}^{\text{vap}} - T_0) + \dot{m}_{\text{agua}} L_{\text{agua}} + \dot{m}_{st} C_{p_{st}} (T_{\text{out}} - T_{st}^{\text{vap}}) \quad (7.27)$$

Na Eq. (7.26), “cond” indica condensados, ou seja, a parcela de hidrocarbonetos na saída do *riser* que irá condensar. A determinação dos Cp’s e do calor latente de condensação são mostrados no ANEXO 2.

Finalmente, a exergia líquida do sistema é adimensionalizada em função da exergia da gasolina a temperatura de referência (T_0), desta forma

$$\tilde{E}_{\text{net}} = \frac{\dot{E}_{\text{net}}}{\dot{m}_{\text{gasoleo}} \xi_{\text{gasolina}}} \quad (7.28)$$

Com o auxílio da Eq. (7.28) realizou-se uma série de simulações numéricas com o intuito de se estudar a influência da relação catalisador/gasóleo (COR) em função do comprimento do *riser* (H/D). A Fig. 7.11 resume parte dos dados obtidos com as simulações, apenas para vazões mássicas de gasóleo iguais a 170 kg/h, em um gráfico onde pode ser observado a existência de um valor máximo (ótimo) para a exergia líquida do sistema, \tilde{E}_{net} , onde $COR_{\text{opt}} \approx 18$. Nota-se também nesta figura que a exergia líquida aumenta com o aumento da relação H/D, ou seja, com o aumento do comprimento do *riser*, que está diretamente associado ao tempo de residência da mistura no interior do *riser*, o que é devido ao fato de que quanto maior for a relação H/D, maior será a conversão (Fig. 7.2a) de tal forma que maior será a exergia disponibilizada pelos produtos na saída do *riser* (Eq. (7.17)).

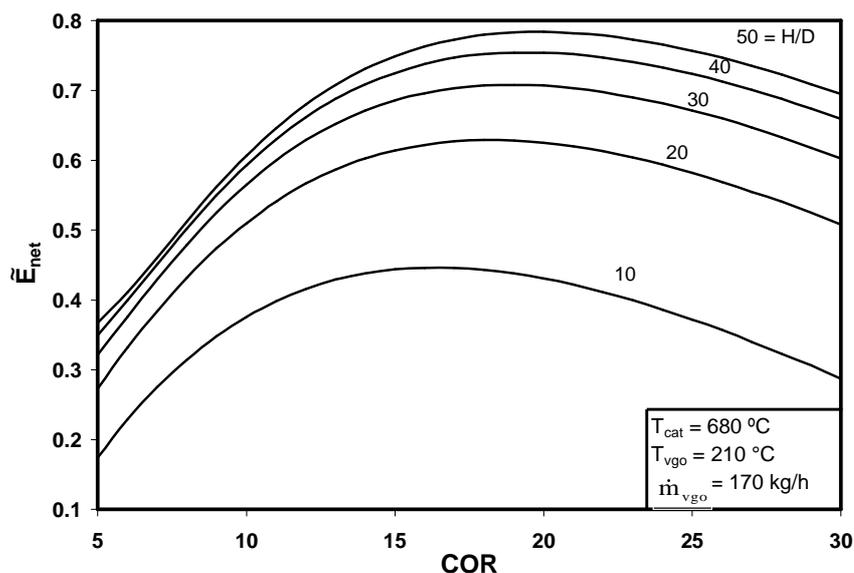


Fig. 7.11 – Exergia líquida calculada

A ordem de grandeza (importância) de cada um dos termos da Eq. (7.16) pode ser observada na Fig. 7.12. Observa-se nesta figura que a existência de um valor máximo para a exergia líquida é devido principalmente a relação entre as curvas \dot{E}_{prod} e \dot{E}_{cat} . Enquanto \dot{E}_{prod} aumenta rapidamente para valores pequenos de COR e depois tende a se estabilizar quando a conversão aproxima-se de 100% (Fig. 7.2a), a exergia destruída no aquecimento e resfriamento do catalisador (\dot{E}_{cat}) sempre aumenta com a COR (como o aumento da vazão mássica de catalisador) de tal forma que existe um ponto no qual a exergia líquida do sistema é máxima ($\dot{E}_{\text{net,max}}$). A exergia destruída devido à entropia gerada dentro do *riser*, $T_0\dot{S}_{\text{gen}}$, que é função das vazões mássicas do catalisador e dos gases e das reações químicas também contribui com uma parcela importante de exergia destruída. A contribuição da exergia destruída no resfriamento dos gases na saída do *riser* (\dot{E}_{resf}) também é importante para a existência do máximo, porém com um grau menor de influência. Os demais termos da Eq. (7.16) (\dot{E}_{gasoleo} e \dot{E}_{st}) tem pouca influência sobre o ponto de máximo da exergia líquida do sistema e por esta razão foram todos agrupados em uma única curva na Fig. 7.12.

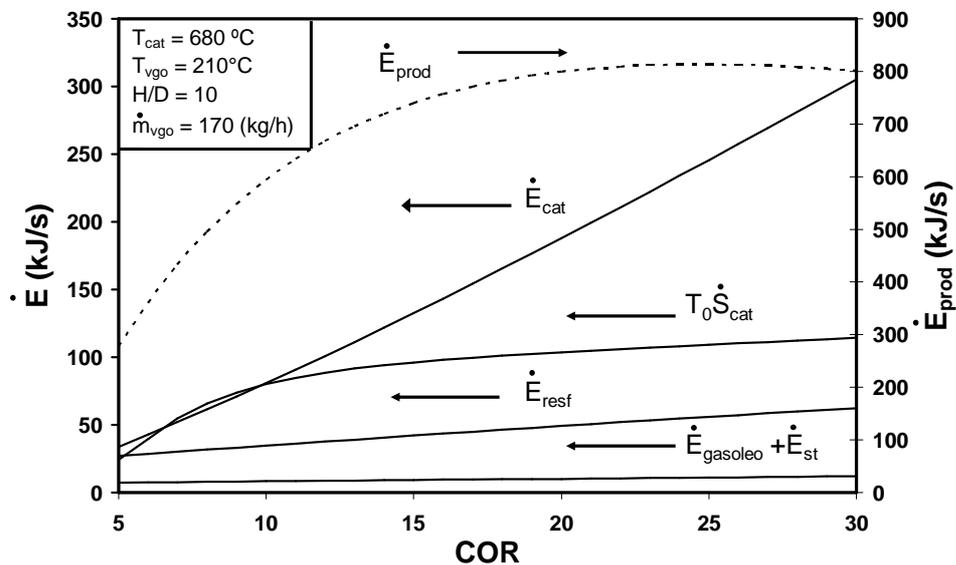


Fig. 7.12 – Contribuições individuais para a exergia total do sistema

A exergia destruída no *riser* ($T_0\dot{S}_{\text{gen}}$), como pode ser visto na Fig. 7.13, varia significativamente para valores de COR entre 5 e 10 e a partir deste ponto tende a se estabilizar. Este fenômeno ocorre por que a geração de entropia dentro do *riser* é devida principalmente ao calor de reação do craqueamento catalítico, de tal forma que para valores baixos de COR a

conversão é baixa, e a entropia gerada (diretamente associado ao calor consumido nas reações) durante o craqueamento também é baixa. Com o aumento de COR, esta conversão aumenta rapidamente, aumentando desta forma também a entropia gerada com as reações químicas de craqueamento. No entanto, a partir de COR maior do que aproximadamente 15, a conversão já alcançou valores maiores do 95% (Fig. 7.1), de tal forma que mesmo com o aumento de COR, não há um aumento significativo na conversão do gasóleo em produtos, e conseqüentemente não há aumento na geração de entropia, fazendo com que as curvas mostradas na Fig. 7.13 tendam a um valor máximo, mantendo-se a partir deste ponto constantes.

Na Fig. 7.14 é mostrado o comportamento da exergia líquida máxima ($\tilde{E}_{net,max}$) em função de H/D e também da massa de gasóleo. São mantidas constantes as temperaturas de entrada do catalisador e do gasóleo, assim como o diâmetro do *riser*. Pode ser observado nesta figura que a exergia líquida máxima ($\tilde{E}_{net,max}$) tem uma variação relativamente grande com relação a H/D (entre 0.3 e 0.8, aproximadamente), mostrando a importância da influência desta variável para a otimização termodinâmica da unidade. Na Fig. 7.14 nota-se que quanto maior a relação H/D, maior será $\tilde{E}_{net,max}$, ou seja, maior será a exergia líquida disponibilizada na forma de produtos ao final do processo.

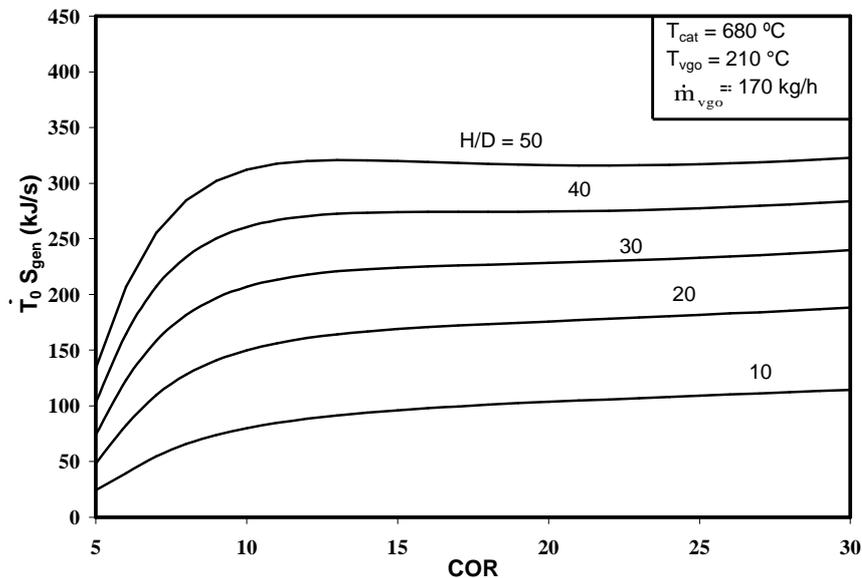


Fig. 7.13 – Variação da exergia destruída no *riser* em função de H/D

Os pontos de COR_{opt} onde ocorrem os máximos de exergia líquida ($\tilde{E}_{net,max}$) também são mostrados na Fig. 7.14. Observa-se neste caso que sua variação é pequena com relação a H/D

(entre 16 e 19) e menor ainda com relação a vazão mássica de gasóleo (\dot{m}_{vgo}). Para as vazões menores de gasóleo (170 e 190 kg/s) as duas curvas se sobrepõem e são ligeiramente maiores do os valores obtidos para a vazões maiores (210 e 230 kg/s), como pode ser observado na Fig. 7.14.

A presente otimização termodinâmica buscou a determinação dos parâmetros geométricos e de operação do *riser* dentro da unidade, para a máxima performance termodinâmica da unidade como um todo. A função objetivo (exergia líquida) foi maximizada através da minimização da exergia destruída em vários pontos do processo completo. Esta primeira etapa de otimização termodinâmica do *riser* foi demonstrada em relação a um único grau de liberdade, i. e., a razão catalisador/gasóleo. Os ótimos encontrados são “robustos” em relação a parâmetros geométricos da unidade, destacado a sua importância e a utilidade de sua determinação precisa.

O estudo de otimização apresentado nesta seção mostrou a viabilidade da aplicação de uma metodologia de otimização termodinâmica a uma unidade conversora de FCC.

O presente estudo baseou-se na maximização da exergia líquida¹ do processo na tentativa de explorar a melhor configuração geométrica (H/D) e a relação entre as vazões (COR) sob o ponto de vista termodinâmico.

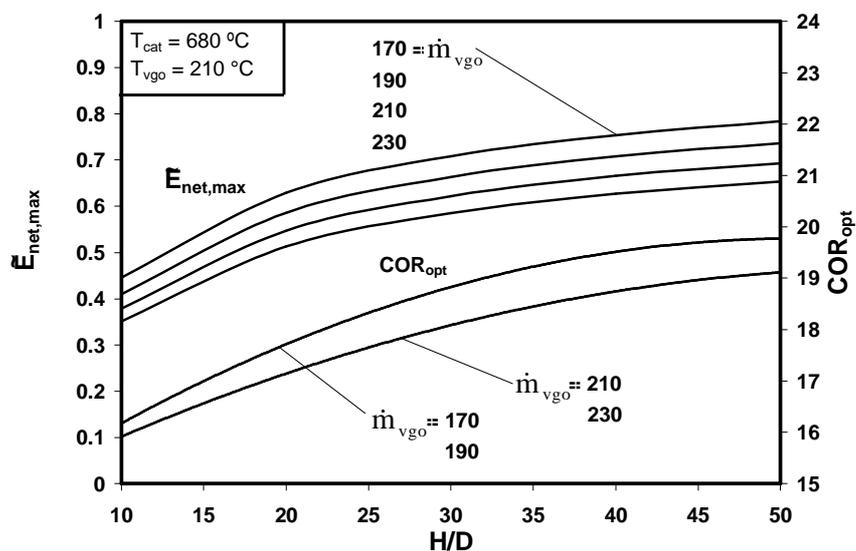


Fig. 7.14 – Exergia líquida e COR ótimos

Algumas ressalvas devem ser feitas sobre a presente otimização. Como pode ser

¹ Função objetivo da otimização.

observado na Fig. 7.11, o ponto de ótimo encontrado para a unidade ocorre para um valor de COR_{opt} de aproximadamente 18, o qual é um valor relativamente alto. No entanto, é preciso observar que a cinética de craqueamento disponível [67] provavelmente não retrata de forma confiável as conversões do gasóleo para os casos onde a relação catalisador/óleo torna-se elevada. Sabe-se que se o tempo de residência for suficientemente longo, ou se a quantidade de catalisador exceder em muito a quantidade de gasóleo a unidade tenderá a produzir, em um caso extremo, apenas coque e hidrogênio. Como pode ser observado na Fig. 7.1, a presente cinética de craqueamento não capta esse fenômeno. Também é preciso, lembrar que se a vazão de catalisador for muito elevada, o balanço térmico da unidade, que é regido principalmente pelo regenerador, também ficará prejudicado.

No entanto essa limitação do modelo cinético não invalida a presente proposta de otimização, uma vez que a análise realizada¹ é genérica e poderá ser utilizada em conjunto com qualquer modelo matemático que descreva de forma precisa a unidade de FCC em análise. Na verdade, a presente otimização termodinâmica também pode ser realizada apenas com base em dados experimentais, contudo neste caso o número de experimentos necessários para a presente análise seria bastante grande.

¹ Metodologia de otimização termodinâmica proposta.

8. MODELO TRANSIENTE PARA SIMULAÇÃO E CONTROLE

8.1. Introdução

Até o presente momento, todas as simulações desenvolvidas tratavam apenas da solução em regime permanente. O modelo proposto é, no entanto capaz de realizar simulações em regime transiente. Esta versatilidade do modelo (aplicativo) criado permite a utilização do presente código para simulações de controle em que é necessário considerar o transiente¹ no interior do *riser*.

Não é o objetivo deste trabalho desenvolver nenhum tipo de ação de controle, mas apenas ilustrar neste capítulo a aplicabilidade do programa também na solução de problemas transientes. É apresentado a seguir uma análise desenvolvida na fase inicial desta tese, e que resultou em um trabalho publicado no IMECE - International Mechanical Engineering Congress & Exposition, 2001 [68], no qual é apresentada uma simulação transiente para o campo de velocidades no interior do *riser*. Naquela fase do trabalho, o domínio computacional havia sido discretizado com um sistema de coordenadas bidimensional cartesiano, e mais tarde optou-se por um sistema de coordenadas cilíndricas como pode ser visto no capítulo 2. Como será visto a seguir, a solução obtida com o método proposto é comparada com a solução obtida com o aplicativo FEAP [82] e resultados para o campo de velocidades transiente são apresentados.

Ao final, será apresentada uma solução transiente com o atual código desenvolvido, onde dada uma condição inicial de operação em regime permanente, é induzido no sistema uma perturbação e observado o comportamento do mesmo até que este entre em regime permanente novamente.

¹ em alguns trabalhos disponíveis na literatura [3,29] é considerado que o transiente no *riser* é desprezível em relação ao transiente do regenerador, de tal forma que o *riser* é modelado como um equipamento que opera sempre em regime permanente durante a simulação de controle.

8.2. Um modelo numérico simplificado para a determinação do campo de velocidades em uma unidade de craqueamento catalítico¹

Este trabalho introduz um modelo computacional geral para a determinação do campo de velocidades em escoamentos reativos ou não reativos no interior de um duto. O modelo é então aplicado a uma unidade de craqueamento catalítico (FCC) de uma refinaria de petróleo para determinar o campo de velocidades no interior do *riser*, onde ocorrem reações para converter frações pesadas de petróleo em produtos mais leves, como destilados médios e olefinas, com altas taxas de conversão e produtividades. Uma abordagem adequada para a simulação deste processo é desconsiderar a hipótese de escoamento *plug-flow* e resolver o problema completo baseando-se nas equações de conservação de massa e quantidade de movimento. Para tanto, uma formulação completa é mostrada na literatura como tendo um custo muito alto, tanto computacional quanto com relação ao tempo de processamento, principalmente nas simulações tridimensionais (3-D). Como o objetivo principal da simulação é a determinação precisa das concentrações dos produtos nobres, a determinação de um campo de velocidades extremamente preciso não é uma exigência primordial na presente simulação. Com isto, é assumido um campo bidimensional onde as equações, em regime transiente, de conservação da quantidade de movimento e massa são discretizadas no espaço através do método de diferenças finitas, no qual é considerado uma aproximação do tipo *upwind* para os termos advectivos, e as equações são integradas no tempo com um esquema implícito do tipo *Backward Euler*. A malha mais grosseira possível é determinada de tal forma que o erro relativo da solução seja menor do que 5% quando comparado com a solução de regime permanente calculada com um método de elementos finitos, que utiliza um elemento isoparamétrico, com quatro nós implementado para a solução das equações de Navier-Stokes na sua forma completa no programa FEAP – Finite Element Analysis Program [82]. O objetivo desta proposta é o desenvolvimento de uma técnica alternativa que permita um tratamento simplificado para o campo de velocidades, e torne possível a determinação numérica das concentrações dos produtos em um *riser* para futuramente ser aplicada em operações de otimização e controle em tempo real.

8.3. Teoria

Um esquema geral simplificado do problema é mostrado na Fig. 8.1. Nessa figura, S e H

¹ do título original em inglês “A Simplified Numerical Model to Predict the Velocity Field in a Catalytic Cracking Unity in Oil Refineries”;

são a largura e altura do *riser*, respectivamente, h_1 é a altura da região de paredes inclinadas, h_2 é a altura da parte inferior da entrada lateral e h_3 a altura da parte superior da entrada lateral. Dividindo todos os comprimentos por H , a geometria adimensional do *riser* é definida por

$$\left(\tilde{H}, \tilde{S}, \tilde{h}_1, \tilde{h}_2, \tilde{h}_3\right) = (H, S, h_1, h_2, h_3)/H \quad (8.1)$$

Na Fig. 8.1 os índices in e out se referem as entradas e saídas do *riser*, respectivamente.

Neste primeiro tratamento, objetivando desenvolver uma formulação simplificada e validar os resultados numéricos obtidos, a geometria do *riser* é assumida como sendo um duto formado entre duas paredes planas, como mostrado na Fig. 8.1, com uma espessura (profundidade) W infinita. Na verdade o *riser* é um cilindro de seção circular, contudo, para adequar a presente formulação¹ a um *riser* real, será necessário apenas aplicar um sistema de coordenadas cilíndricas ao domínio de cálculo.

Embora gásóleo pesado, vapor d'água e catalisador sólido sejam injetados no *riser* simultaneamente em diferentes entradas, neste modelo, a mistura em movimento no interior do *riser* é aproximada por um fluido equivalente com propriedades médias, assumindo que os componentes estão perfeitamente misturados. As equações na forma adimensional para o escoamento para um fluido com propriedades uniformes são as equações de conservação da massa e quantidade de movimento, as quais foram simplificadas de acordo com as hipóteses de escoamento incompressível, transiente e com propriedades constantes, para um fluido Newtoniano:

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} + \frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = 0 \quad (8.2)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} + U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial X} + \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} \right] \quad (8.3)$$

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} + U \frac{\partial V}{\partial X} + V \frac{\partial V}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial Y} + \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \right] \quad (8.4)$$

onde as variáveis adimensionais são definidas como:

¹ Na verdade este trabalho foi realizado antes do desenvolvimento do modelo fluidodinâmico apresentado no capítulo 2.

$$\tau = \frac{t}{H/V_{in}} ; (X, Y) = \frac{(x, y)}{H} ; P = \frac{p}{\rho V_{in}^2} \quad (8.5)$$

$$(U, V) = \frac{(u, v)}{V_{in}} ; Re = \frac{V_{in} H}{\nu} \quad (8.6)$$

onde (x, y) são as coordenadas cartesianas (m), P a pressão (N/m^2), ρ a massa específica (kg/m^3), H a altura do *riser* (m), ν a viscosidade cinemática (m^2/s) e t o tempo (s).

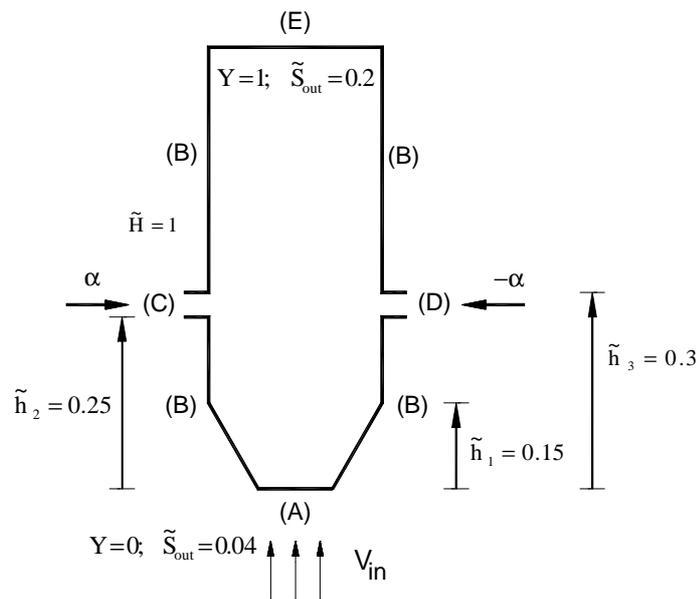


Fig. 8.1 – Domínio de cálculo e condições de contorno

É sabido que a solução das equações governantes de um escoamento incompressível são difíceis de serem resolvidas com base nas variáveis primitivas devido ao fato de que a pressão não aparece explicitamente na equação da massa. A Eq. (8.2) foi modificada para incluir uma derivada da pressão em função do tempo. Este termo artificial foi primeiramente introduzido por Chorin [11] para a solução das equações de Navier-Stokes. Embora a solução transiente não seja plenamente precisa, a solução de regime permanente é obviamente precisa, uma vez que todas as derivadas em relação ao tempo desaparecem e as equações restantes representam exatamente as equações de conservação originais. É importante ressaltar que não foi utilizado nenhum fator de relaxação neste trabalho, de tal forma que as Eq. (8.3)-(8.4) não foram modificadas. Para que a solução transiente ficasse o mais próximo possível da solução real, as equações do movimento foram deixadas na sua forma original. O objetivo do presente modelo é fornecer um campo de velocidades para as equações da energia e concentrações para o modelo do *riser*.

Um modelo transiente completo é essencial para a simulação do *riser* em futuras aplicações para otimização e controle em tempo real, de tal forma que mudanças nos parâmetros operacionais e o efeito dessas mudanças no sistema possam ser capturadas. Mesmo não sendo exato, é esperado que o perfil transiente do campo de velocidades obtido com o presente modelo seja muito melhor que a aproximação de *plug-flow* utilizada anteriormente por uma série de modelos [9,72, 74].

Para completar a formulação do problema, as seguintes condições de contorno são especificadas para o domínio computacional mostrado na Fig. 8.1:

$$\text{A) } U = 0; V = 1; P = P_{\text{in}} \quad (8.7)$$

$$\text{B) } U = 0; V = 0 \quad (8.8)$$

$$\text{C) } U = \alpha; V = 0 \quad (8.9)$$

$$\text{D) } U = -\alpha; V = 0 \quad (8.10)$$

$$\text{E) } \frac{\partial U}{\partial Y} = \frac{\partial V}{\partial Y} = 0 \quad (8.11)$$

onde $\alpha = U_{\text{in}}/V_{\text{in}}$ é a velocidade adimensional de entrada lateral do fluido, com U_{in} sendo a velocidade de entrada lateral do fluido (m/s).

8.4. Métodos numéricos

A solução numérica do problema foi obtida por dois métodos diferentes: (i) solução em regime permanente utilizando o método de elementos finitos [82] e (ii) solução transiente e de regime permanente através do método de diferenças finitas, o qual é a proposta do presente modelo em estudo. Desta forma foram obtidos os campos de pressão e velocidade dentro do domínio computacional mostrados na Fig. 8.1. A solução precisa de regime permanente obtida com o método de elementos finitos foi utilizada para validar a solução em regime permanente do presente modelo. A idéia é produzir um modelo simples para ser utilizado como uma subrotina de um modelo mais completo para o *riser* de FCC, a ser empregado para otimização e controle de processo.

8.4.1. Método de elementos finitos

Apenas a solução de regime permanente é procurada, desta forma, todas as derivadas com relação ao tempo são feitas iguais a zero. O primeiro passo na implementação numérica foi a eliminação da pressão da Eqs. (8.3) e (8.4), através da utilização do modelo de penalidade que aproxima a Eq. (8.2) como [31]

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = -\frac{P}{\gamma} \quad (8.12)$$

onde γ é o fator de penalidade, que deve assumir um valor suficientemente grande a fim de garantir a conservação da massa.

A implementação do método de elementos finitos para a solução do sistema de equações do modelo (Eq. (8.2)-(8.11)) começa através da obtenção da forma variacional (fraca) do problema. Devido às características do escoamento dentro do *riser* mostrado na Fig. 8.1, fisicamente pode ser percebido que a solução em uma posição especificada do domínio depende preferencialmente do que acontece na região imediatamente anterior do escoamento (*upstream*), considerando-se é claro, a direção em que o escoamento está sendo forçado.

É sabido que o método de Galerkin, que é o análogo no método de elementos finitos ao esquema de diferenças centradas do método de diferenças finitas, não capta este aspecto físico na discretização das equações. Contudo, a discretização utilizada neste trabalho é um esquema *upwind* proposto por Hughes [32], onde é possível adequar a forma discreta do problema à característica física do escoamento.

Após o desenvolvimento da forma discreta do problema, as equações resultantes são colocadas na forma matricial para o problema bidimensional em regime permanente. Assim,

$$\begin{aligned} \left[\begin{array}{cc} C(\tilde{U}) & 0 \\ 0 & C(\tilde{U}) \end{array} \right] \left\{ \begin{array}{c} \tilde{U}_1 \\ \tilde{U}_2 \end{array} \right\} + \left[\begin{array}{cc} 2K_{11} + K_{22} & K_{21} \\ K_{12} & K_{11} + 2K_{22} \end{array} \right] \left\{ \begin{array}{c} \tilde{U}_1 \\ \tilde{U}_2 \end{array} \right\} \\ + \left[\begin{array}{cc} \hat{K}_{11} & \hat{K}_{12} \\ \hat{K}_{21} & \hat{K}_{22} \end{array} \right] \left\{ \begin{array}{c} \tilde{U}_1 \\ \tilde{U}_2 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} F_1 \\ F_2 \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (8.13)$$

onde $C(\tilde{U})$ é a matriz capacidade que contém os termos advectivos das equações do movimento, as quais possuem uma dependência não linear com o vetor solução \tilde{U} ; K_{11} , K_{12} , K_{21} e K_{22} são as matrizes de rigidez com coeficientes constantes (viscosidade constante), que contém os termos viscosos das equações do movimento; \hat{K}_{11} , \hat{K}_{12} , \hat{K}_{21} e \hat{K}_{22} são as matrizes de penalidade que contém os termos devidos à eliminação da pressão das equações do movimento através da

Eq. (8.12), que é computada com uma integração reduzida (um ponto em cada direção) para evitar o “trancamento” (*locking*); F_1 e F_2 são os vetores força das equações do movimento que contêm as condições de contorno da velocidade.

Por simplicidade, os detalhes da formulação matemática dos componentes das matrizes descritas acima não são apresentados. Todavia, o leitor é direcionado ao trabalho de Reddy e Gartling [63], que possui a base da formulação implementada computacionalmente neste estudo. Uma subrotina em FORTRAN foi escrita para implementação das equações de Navier-Stokes em duas dimensões com elementos isoparamétricos e quatro nós, a qual foi então adicionada ao código aberto (*open code*) chamado “Finite Element Analysis Program”, FEAP, originalmente escrito por Zienkiewicz and Taylor [82].

8.4.2. Método de diferenças finitas

Um esquema de diferenças finitas com células centradas foi implementado para a discretização das Eqs. (8.2)-(8.11), i.e., os valores das variáveis não são computados nos nós, mas sim no centro da célula. Todas as derivadas são, sempre que possível, aproximadas por diferenças centradas. Contudo, as derivadas de primeira ordem (termos advectivos) são discretizadas com um esquema *upwind*, a fim de capturar as características físicas do escoamento. Para permitir a utilização de uma malha irregular, isto é, elementos com tamanhos diferentes em diferentes posições do domínio de cálculo, de tal forma que a malha possa ser mais refinada onde são esperados os maiores gradientes na solução, a aproximação por diferenças finitas para as derivadas precisaram ser computadas em função de uma posição específica, baseando-se em uma expansão de Taylor em torno do ponto central. As equações que se seguem mostram o resultado final deste processo, utilizando uma variável auxiliar ϕ , para representar todas as variáveis:

$$\frac{\partial \phi}{\partial X} = \frac{\phi_e - \phi_w}{\Delta_e + \Delta_w} \quad (8.14)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial Y} = \frac{\phi_p - \phi_b}{\Delta_b} \quad (8.15)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial X^2} = \frac{\phi_e - \phi_p (\Delta_e + \Delta_w) / \Delta_w - \phi_w \Delta_e / \Delta_w}{\Delta_e (\Delta_e + \Delta_w) / 2} \quad (8.16)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial Y^2} = \frac{\phi_t - \phi_p (\Delta_t + \Delta_b) / \Delta_b - \phi_b \Delta_t / \Delta_b}{\Delta_t (\Delta_t + \Delta_b) / 2} \quad (8.17)$$

onde Δ é a distância entre os pontos em que a derivada será computada e os subíndices e, w, t, b se referem às faces do elemento *east*, *west*, *top* e *bottom*, respectivamente e p ao ponto central.

A implementação das derivadas na direção de Y da região inclinada da malha foram feitas de acordo com o esquema mostrado na Fig. 8.2. Como as células têm paredes inclinadas, o ponto acima (*top*), no centro e abaixo (*bottom*) não estão alinhados, de tal forma que os valores da variável ϕ acima e abaixo são computadas como uma média ponderada, como pode ser visto na Fig. 8.2.

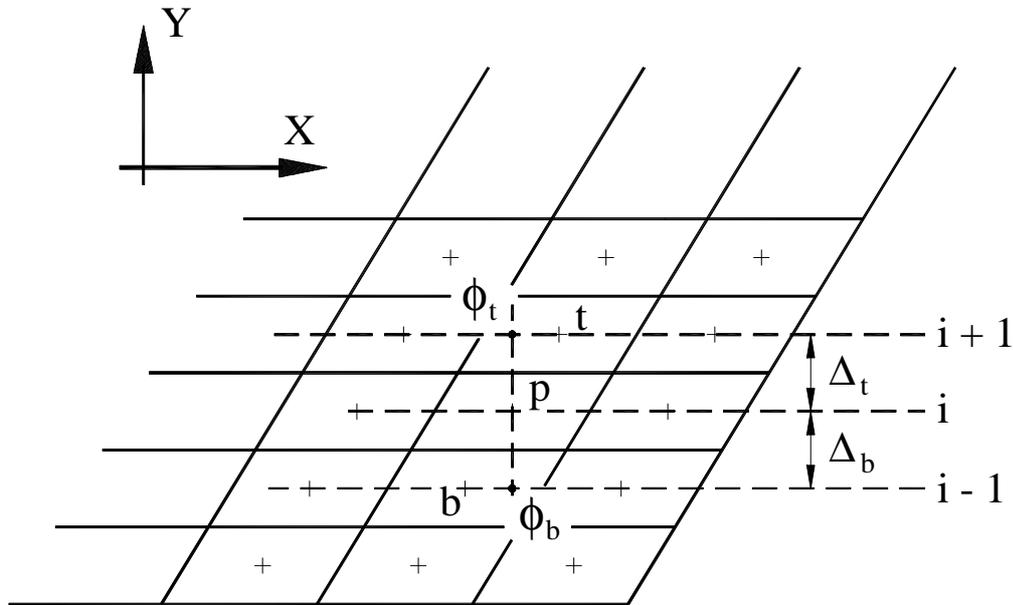


Fig. 8.2 – Cálculo das derivadas na região com paredes inclinadas

8.4.3. Resultados e discussão

O sistema de equações não linear representado pelas Eqs. (8.12) e (8.13) foi resolvido pelo método de Newton-Raphson para a obtenção dos campos em regime permanente de pressão e velocidade dentro do domínio de cálculo mostrado na Fig. 8.1. Similarmente, a solução de regime permanente do sistema de equações não linear representado pelas Eqs. (8.14) a (8.17) é discretizado com o método de diferenças finitas, e também foi obtido com o método de Newton-Raphson. A solução transiente com o método de diferenças finitas foi obtida com um esquema

de *backward Euler*.

Para a obtenção da solução numérica precisa pelo método de elementos finitos, vários refinamentos de malha foram realizados. A variável monitorada foi a norma euclidiana do vetor solução, $\|(P,U,V)\|$, de acordo com o seguinte critério

$$\varepsilon = \frac{\left| \|(P,U,V)\|_j - \|(P,U,V)\|_{j-1} \right|}{\|(P,U,V)\|_j} \leq 0.01 \quad (8.18)$$

onde j é o índice de iteração da malha, ou seja, com o aumento de j a malha torna-se mais refinada.

Quando o critério for satisfeito, a malha de índice $j-1$ é selecionada como a malha convergida. A malha resultante desse processo foi definida com 1176 nós e 1100 elementos. Esta malha foi mais refinada na região perto da base e da região de entrada lateral, onde são esperados os maiores gradientes na solução.

Uma malha mais grosseira foi determinada para o método de diferenças finitas, de tal forma que a norma euclidiana do erro relativo do vetor solução, em comparação à solução de regime permanente obtida com o método de elementos finitos fosse menor do que 5%. A malha resultante para o método de diferenças finitas tem 615 nós e 560 elementos, e é mostrada na Fig. 8.3 (direita). A Fig. 8.3 (esquerda) mostra a solução de regime permanente para o campo de velocidades para $Re = 10$ e $\alpha = 1.5$.

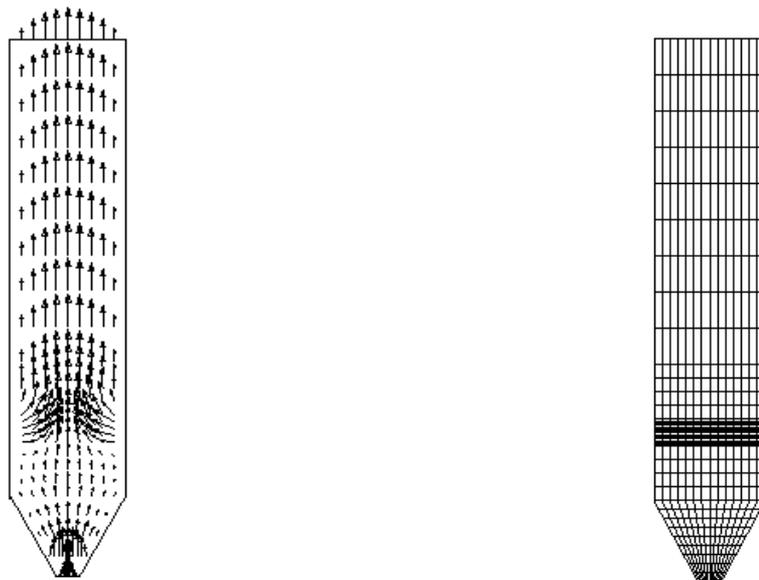


Fig. 8.3 – Campo de velocidades ($Re = 10$; $\alpha = 1.5$) e malha convergida para o método de diferenças finitas

O primeiro conjunto de resultados é mostrado na Fig. 8.4 e na Fig. 8.5, e consiste na comparação entre os resultados numéricos obtidos com o método de elementos finitos (FEAP) e o método de diferenças finitas. A comparação é feita para as velocidades U e V na direção X em três diferentes seções do *riser*; $Y = 0.1$ (região de paredes inclinadas), $Y = 0.27$ (entrada lateral) e $Y = 0.96$ (saída do *riser*). A Fig. 8.4 mostra V e U para $Re = 10$ e $\alpha = 1$. As duas soluções numéricas mostram uma boa concordância.

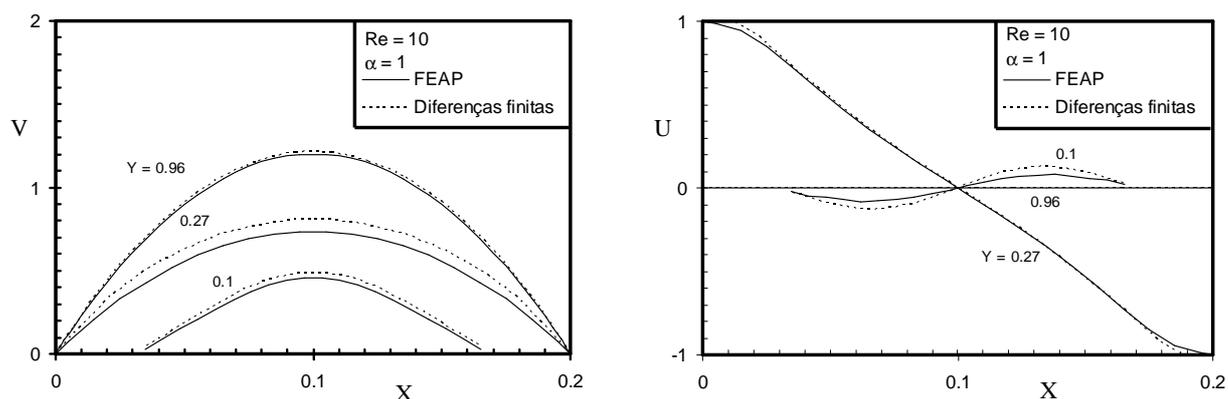


Fig. 8.4 – Perfis de velocidade ($Re = 10$ e $\alpha = 1$)

A Fig. 8.5 mostra uma análise similar para $Re = 100$. A solução numérica obtida com ambos os métodos mostra novamente uma boa concordância, quantitativa e qualitativa, entre os resultados.

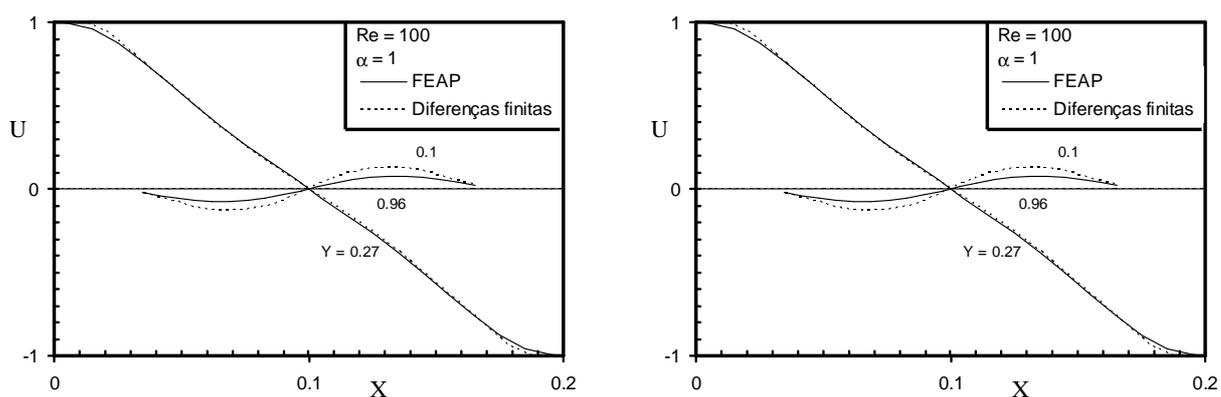


Fig. 8.5 – Perfis de velocidade ($Re = 100$ e $\alpha = 1$)

Os resultados numéricos mostrados nas duas figuras anteriores demonstram que o método de diferenças finitas produz resultados suficientemente precisos em comparação com o método de elementos finitos. Desta forma, com a solução por diferenças finitas de regime permanente

validada, a mesma malha foi utilizada para a obtenção da solução em regime transiente do presente estudo.

Para ilustrar os resultados de regime transiente com o método de diferenças finitas, foram selecionadas duas seções diferentes do *riser*: o meio da seção de entrada lateral de fluido ($Y = 0.27$) e a saída do *riser* ($Y = 0.96$). O regime permanente foi obtido com $\tau_{\infty} = 60$ para $\alpha = 0.5$, $\tau_{\infty} = 75$ para $\alpha = 1$ e $\tau_{\infty} = 90$ para $\alpha = 1.5$. O critério para que a solução de regime permanente fosse dita alcançada foi a determinação da norma euclidiana da solução com relação a dois passos (*steps*) no tempo, assim

$$\left| \|(P, U, V)\|_k - \|(P, U, V)\|_{k-1} \right| \leq 10^{-6} \Delta\tau \quad (8.19)$$

onde k é o passo no tempo.

Quando o critério da Eq. (8.19) for satisfeito, o tempo $k-1$ é selecionado como o tempo de solução convergida de regime permanente, τ_{∞} .

A Fig. 8.6 mostra o perfil de velocidades V para $\tau = 0.2\tau_{\infty}$ e $\tau = \tau_{\infty}$ para $Y = 0.27$. Uma comparação direta entre as duas figuras mostra que para $\tau = 0.2\tau_{\infty}$ o fluxo para $Y = 0.27$ já se encontra próximo da condição de regime permanente.

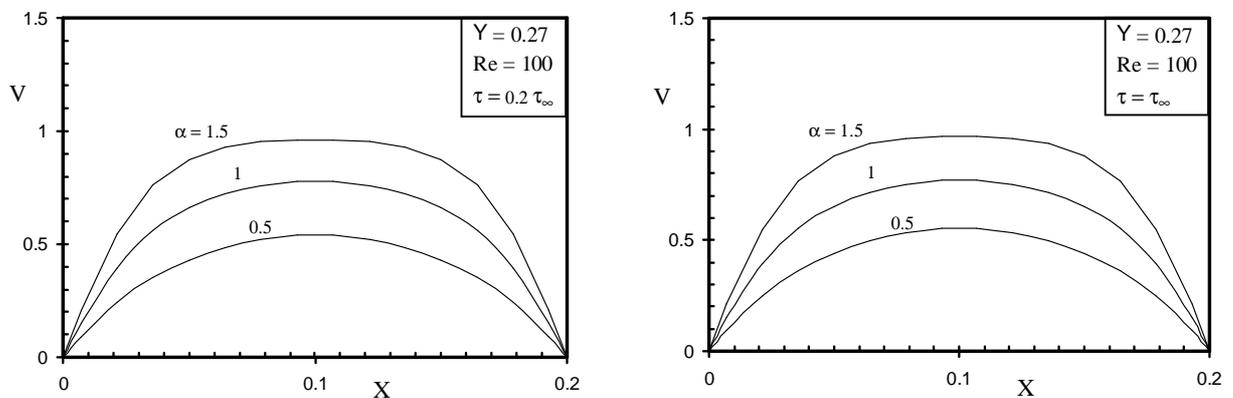


Fig. 8.6 – Efeito da variação da velocidade de entrada lateral no perfil transiente de velocidades ($Y = 0.27$)

A Fig. 8.7 mostra o perfil de velocidades V para $\tau = 0.2\tau_{\infty}$ e $\tau = \tau_{\infty}$ para $Y = 0.96$. Diferentemente do que acontecia para $Y = 0.27$, uma comparação direta entre as duas figuras mostra que em $\tau = 0.2\tau_{\infty}$ o escoamento continua evoluindo para a condição de regime permanente, mesmo para pequenos valores de α . Também pode ser visto que, como esperado, quando α aumenta, a velocidade V também aumenta.

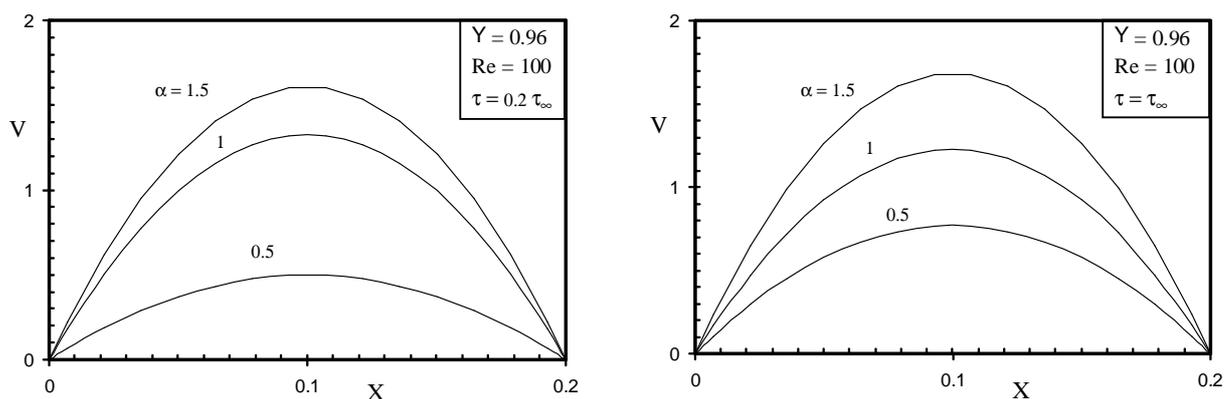


Fig. 8.7 – Efeito da variação da velocidade de entrada lateral no perfil transiente de velocidade ($Y = 0.96$)

8.4.4. Conclusões

Um modelo de diferenças finitas bidimensional simplificado foi introduzido para a determinação do campo de velocidades no interior de um *riser* de FCC. Os resultados numéricos para a condição de regime permanente obtidos com o presente modelo foram validados através da comparação direta com a solução de elementos finitos apresentando uma boa concordância de resultados tanto qualitativa quanto quantitativamente. Resultados para o regime transiente também foram apresentados e discutidos, demonstrando o potencial do método para futuras aplicações em otimização e controle em tempo real de operação, de tal forma que mudanças nos parâmetros de operação e o efeito destas no sistema podem ser captados. O presente modelo proposto pode ser utilizado para fornecer o campo de velocidades exigido para as equações transientes de conservação de energia e espécies, a fim de se obter os campos de temperatura e concentração dentro do *riser*.

8.5. Exemplo de estudo da resposta dinâmica do modelo

Adicionalmente ao que foi mostrado no item 8.2 deste capítulo, no presente item a formulação utilizada é a mostrada nos capítulos 2 e 3. O item anterior ilustra um dos primeiros trabalhos de simulação realizados, o qual durante o processo de desenvolvimento desta tese evoluiu para o modelo matemático apresentado nos capítulos 2 e 3.

Com o intuito de exemplificar a aplicação do presente método em aplicações de controle em tempo real, a seguinte simulação mostra uma solução transiente que parte da condição convergida em regime permanente para uma relação catalisador/gasóleo (COR) igual a 9. Em um

determinado instante, a relação COR é modificada para 7 (simulando uma perturbação, ou ação de controle, na unidade). A Fig. 8.8 mostra o comportamento transiente da unidade, desde o momento da perturbação inicial até que a condição de regime permanente seja mais uma vez atingida. Novamente as condições operacionais da unidade são perturbadas através da mudança instantânea da relação COR para a sua condição inicial que era COR = 9. Pode ser observado na Fig. 8.8 que o sistema mais uma vez lentamente retorna a condição de regime permanente inicial. As condições operacionais gerais da presente simulação são as mesmas mostradas anteriormente na TABELA 4.2.

Na Fig. 8.8, inicialmente COR = 9, ou seja, quando $t = 0$ s. Em seguida, o sistema é perturbado e COR assume o valor 7 de $t = 0.1$ s até $t \approx 11$ s. Neste ponto, o sistema é novamente perturbado e COR assume novamente o valor 9 até o final da simulação. A linha tracejada na Fig. 8.8 indica o ponto onde o sistema foi perturbado e COR passou de 7 para 9. A solução é dita de regime permanente quando

$$\|\bar{u}\|_k - \|\bar{u}\|_{k-1} \leq 10^{-3} \quad (8.20)$$

onde $\|\bar{u}\|$ é a norma euclidiana do vetor solução $\bar{u} = (V_r, V_z, P, Y_i, T_{cat}, T_{gas})$.

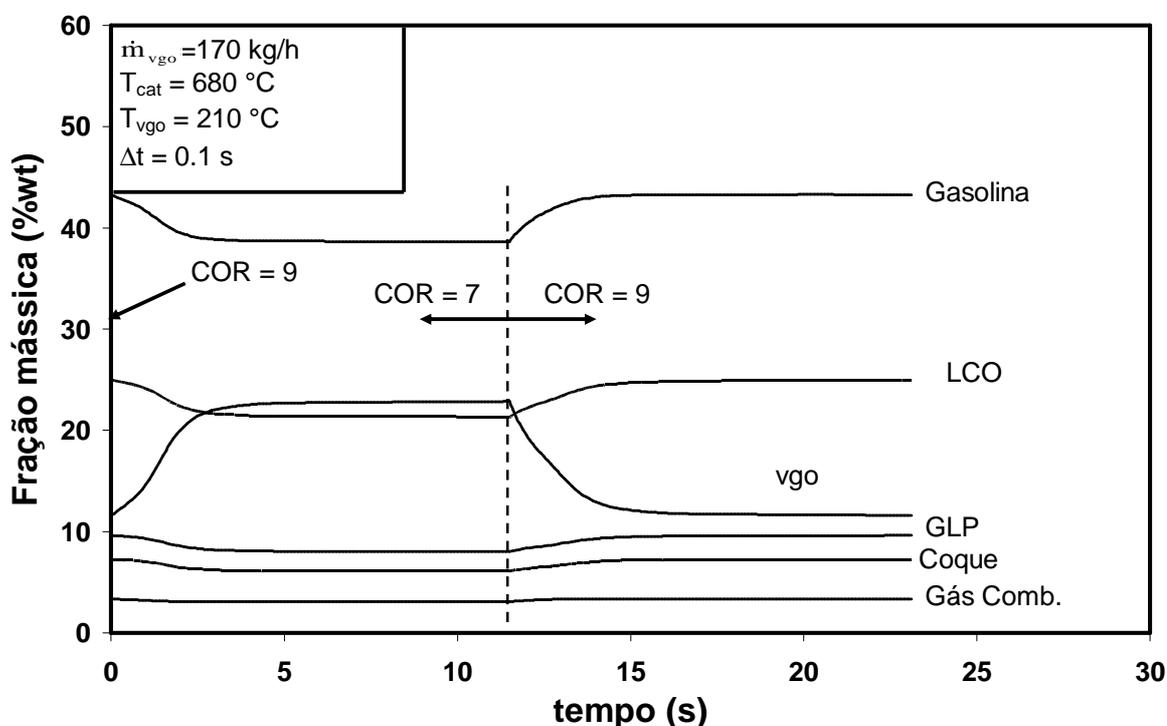


Fig. 8.8 – Solução transiente

Embora o exemplo mostrado na Fig. 8.8 seja uma aplicação bastante simples, este deixa claro a capacidade do método em prever o comportamento transiente da unidade.

Para garantir que o transiente real fosse capturado corretamente na simulação da Fig. 8.8, o intervalo de tempo utilizado foi de $\Delta t = 0.1$ s. Como o intervalo de tempo é relativamente pequeno, para que o regime permanente fosse atingido, foram necessárias cerca de 110 iterações, ou seja, o problema precisa ser resolvido 110 vezes até que o regime permanente seja alcançado, o que implica em um tempo relativamente grande processamento¹, contudo se não for necessário a solução transiente exata, é possível aumentar o valor do Δt e conseqüentemente diminuir o tempo de processamento.

¹ Cerca de 20 min em um computador Pentium III com processador de 1 Gb de *clock*, 516 Mb de memória RAM e rodando com o sistema operacional Linux.

9. APLICATIVO COMPUTACIONAL DESENVOLVIDO

9.1. Introdução

Normalmente o produto final de uma tese ou dissertação é uma metodologia que foi proposta e implementada computacionalmente através de uma série de subrotinas que interagem entre si e compõem um programa capaz de gerar os resultados necessários para a concretização da tese. Contudo, nem sempre é disponibilizado, ao final do trabalho, um aplicativo pronto para ser utilizado e que possa ser operado por qualquer pessoa que atue na mesma área de conhecimento.

Para a solução numérica do modelo matemático elaborado neste projeto, foi desenvolvido um programa em fortran 90 o qual pode ser compilado tanto na plataforma Linux (com o compilador Intel Fortran 7.0¹) quanto na plataforma Windows (com o compilador Microsoft Fortran Power Station 4.0). É importante destacar neste ponto que o aplicativo criado é um programa desenvolvido para ser operado como um *software*, ou seja, por qualquer pessoa que domine os conhecimentos básicos sobre fluidodinâmica e cinética de craqueamento catalítico em *risers* de FCC. Todas as variáveis de controle que necessitam ser ajustadas antes da simulação estão disponíveis em uma série de arquivos de entrada de dados que podem ser editados de forma interativa durante a execução do programa.

A malha a ser utilizada na simulação também é gerada durante a execução do programa. Além da geração da malha em si, é possível também reaproveitar os resultados de uma simulação realizada anteriormente com uma malha diferente através da interpolação dos resultados. Cada vez que a malha for modificada, e a opção *restart* estiver ativa, o programa irá interromper a simulação e perguntar se deve ser realizada a interpolação dos resultados, permitindo assim que estes possam ser utilizados com a nova malha criada. São interpolados os

¹ Este compilador é grátis (*freeware*) e está disponível para *download* na página da Intel (<http://www.intel.com/software/products/compilers/flin/noncom.htm>).

campos de velocidade, pressão, concentrações e temperaturas.

Essa edição das variáveis de controle e criação da malha é realizada sem a necessidade de que o programa seja compilado novamente. Na realidade, o programa precisa ser compilado somente durante o processo de instalação do mesmo.

9.2. O aplicativo

O foco principal no desenvolvimento do aplicativo, que será denominado de RISER, concentrou-se apenas no desenvolvimento e implementação computacional de um modelo matemático capaz de simular de forma suficientemente precisa o complexo mecanismo de craqueamento catalítico em leito fluidizado, o qual foi discutido nos capítulos anteriores. Em virtude disto, a interface programa/usuário desenvolvida não é gráfica, ou seja, o programa irá “conversar” com o usuário através de mensagens enviadas para o *shell*¹ em que o programa estiver sendo executado, e onde o usuário será questionado a respeito de qual ação o programa deve executar a seguir. Foi desenvolvido um pequeno manual de operação, que pode ser verificado no ANEXO 3, onde são apresentadas informações sobre execução, compilação e manipulação dos arquivos de entrada e saída de dados do programa.

O programa RISER foi construído em módulos de tal forma que a entrada de dados, a execução do programa e a saída dos resultados são módulos independentes. Embora elas não possam ser executadas separadamente², cada uma delas constitui um conjunto independente de subrotinas que possibilitam ao usuário uma certa flexibilidade de operação. Por exemplo, é possível editar os arquivos de entrada de dados (através de um editor de textos qualquer) e depois simplesmente rodar a simulação sem que a interface de entrada de dados do programa seja executada. Esta construção em módulos também facilita grandemente uma futura implementação de uma interface gráfica para a entrada e/ou saída dos dados.

O *módulo de entrada de dados* é constituído por uma série de subrotinas que lêem e gravam arquivos dentro do diretório “input” onde estão armazenados todos os arquivos com entrada de dados. Também é armazenado nesse diretório o arquivo de reinicialização que pode ser utilizado para continuar a execução de uma simulação interrompida em uma determinada iteração ou simplesmente utilizar a solução de uma simulação como condição inicial para uma outra simulação qualquer. É o diretório “input” que deve ser armazenado no caso de se querer

¹ No linux, ou *prompt* do DOS no windows.

² Exceto a visualização gráfica dos resultados que não necessita ser executada de dentro do programa principal RISER.

gravar uma determinada simulação. Com ele é possível carregar a simulação rodada anteriormente e então gerar os arquivos de saída de dados que serão lidos pelo módulo de saída de dados do programa.

O *módulo de execução (solver)* é totalmente independente dos outros dois módulos (entrada e saída). Este módulo lê os arquivos de entrada, roda a simulação e cria os arquivos de saída com os resultados da simulação. Com o programa RISER operando no modo não iterativo¹, durante a execução da simulação os arquivos de entrada são lidos, a simulação é realizada e os arquivos com os resultados (saída de dados) são gerados, sem que nenhum tipo de mensagem seja enviada para a tela (*shell* ou *prompt*). Com esta opção é possível utilizar o programa RISER como um aplicativo auxiliar de um programa de controle, por exemplo, que gera os arquivos de entrada de dados, executa o programa RISER e em seguida toma uma decisão de controle com base nos resultados lidos nos arquivos de saída do programa RISER. Tudo isto, sem nenhuma intervenção do usuário. Na verdade o programa VALIDATION², que foi utilizado para o ajuste e validação do modelo proposto, faz exatamente isto; lê as concentrações de cada um dos *lumps* na saída do *riser* geradas pelo programa RISER, calcula as novas constantes de ajuste do modelo, grava estas constantes em um arquivo de entrada do programa RISER, executa novamente o programa RISER e calcula desta forma novos valores para as concentrações dos *lumps* na saída do *riser*. Isto é feito até que as constantes de ajuste corretas sejam obtidas.

O modo não interativo do programa RISER permite também a execução em *background* (somente no Linux), permitindo desta forma que a execução seja controlada remotamente através de uma conexão via ssh, por exemplo.

O *módulo de saída de dados* além de permitir acessar interativamente uma série de arquivos texto com informações sobre convergência, balanço de massa e os resultados em si, também possui uma pequena interface gráfica. Este módulo também é independente dos demais e pode ser acessado a partir do arquivo de reinicialização sem que o programa precise ser rodado novamente³.

A saída gráfica é bastante simples, porém suficiente para a análise dos resultados. Esta pode, como será mostrado a seguir no item que fala sobre a interface com o usuário, ser utilizada na visualização gráfica da malha, campo de velocidades, perfis de concentração e temperatura ao longo do *riser*, e campos bidimensionais de pressão, concentrações e temperaturas.

¹ esta opção é controlada através da variável *iterative* que deve ser ajustada no “arquivo input/input.txt”.

² para maiores detalhes sobre o programa VALIDATION ver o ANEXO 3.

³ esta opção pode ser ajustada no arquivo “input/input.txt”.

9.3. Interface com o usuário

Embora a interface programa/usuário não seja gráfica, esta é suficiente para o controle total sobre as simulações, permitindo ao usuário verificar e editar os dados de entrada, gerar a malha, controlar variáveis do *solver*¹ e também escolher o modelo cinético² da simulação.

Desta forma o aplicativo criado permite ao usuário do código controle completo sobre o programa, sem que para tanto seja necessário qualquer tipo de edição e/ou compilação do código fonte durante a execução do programa.

No início da execução do programa, uma primeira tela é mostrada onde são apresentadas ao usuário as informações gerais da simulação a ser executada (como por exemplo o sistema operacional, o modelo cinético, número de volumes, etc.). A Fig. 9.1 mostra a tela inicial de controle (versão do windows) do programa RISER. Esta traz um resumo da simulação que está pronta para ser executada.

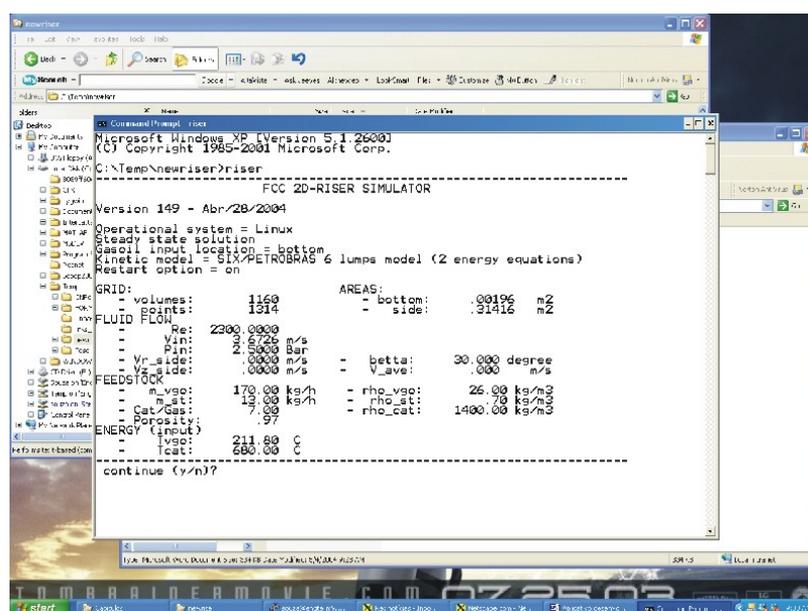


Fig. 9.1 – Tela inicial de controle

Na tela seguinte (Fig. 9.2), o usuário é questionado se ele deseja continuar a simulação com a configuração atual, ou se ele deseja editar os arquivos de entrada de dados. Ao optar por editar um dos arquivos de dados, automaticamente o arquivo escolhido será aberto para edição com o editor de texto de sua preferência, no caso do exemplo da Fig. 9.2, este editor é a versão para windows do aplicativo “vi”. Também é possível neste ponto da execução editar as

¹ este também é um programa independente que pode ser compilado separadamente e utilizado para a solução de qualquer sistema de equações não lineares.

² Atualmente apenas 3 modelos cinéticos estão implementados.

configurações do *solver* ajustando o número máximo de iterações e critérios de convergência, entre outros parâmetros.

A geração da malha, caso seja necessário modificá-la, deve ser executada neste momento da simulação.

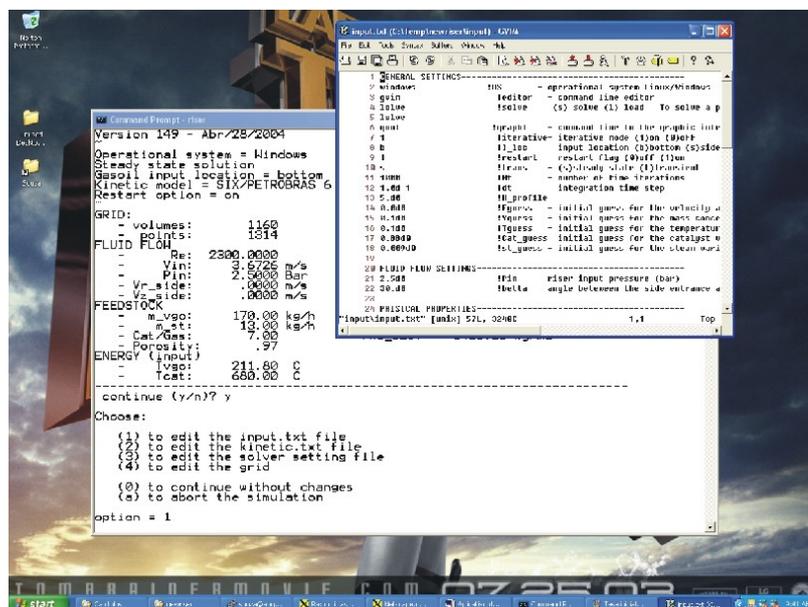


Fig. 9.2 – Edição dos arquivos de entrada de dados

Ao final da simulação, novamente o usuário será questionado a respeito de quais saídas de dados ele deseja verificar (Fig. 9.3). Estas podem ser no modo texto ou gráfico. No modo texto ele poderá optar por verificar os dados completos da simulação, e/ou os históricos de convergência da solução, bem como verificar a conservação da massa no processo. Da mesma forma que na manipulação dos arquivos de saída de dados o usuário poderá escolher o editor de textos de sua preferência, desde que este tenha sido selecionado no arquivo “input/input.txt” antes da simulação.

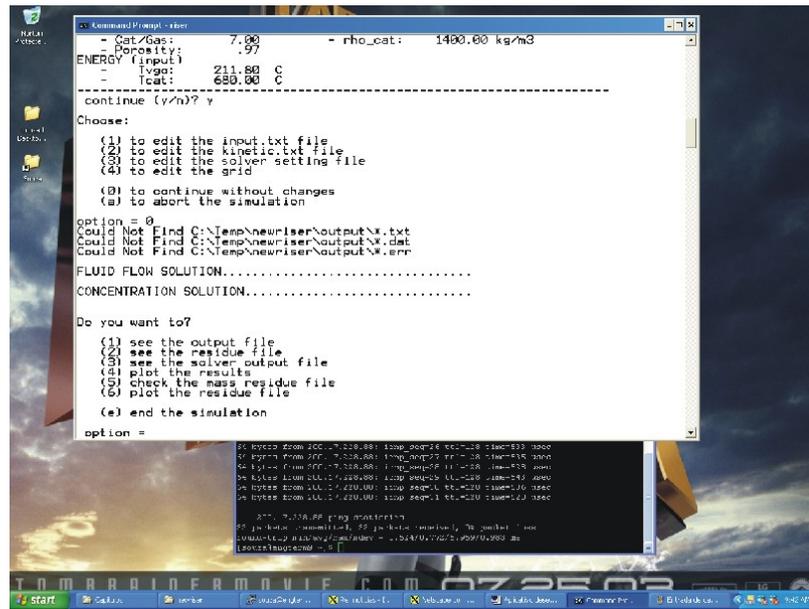


Fig. 9.3 – Tela de saída de dados

O módulo gráfico do aplicativo *gnuplot* é utilizado para a geração de gráficos de linhas, vetores ou escalares. No caso da Fig. 9.4 são mostrados os perfis de concentrações e também o campo bidimensional de temperaturas para uma determinada simulação realizada.

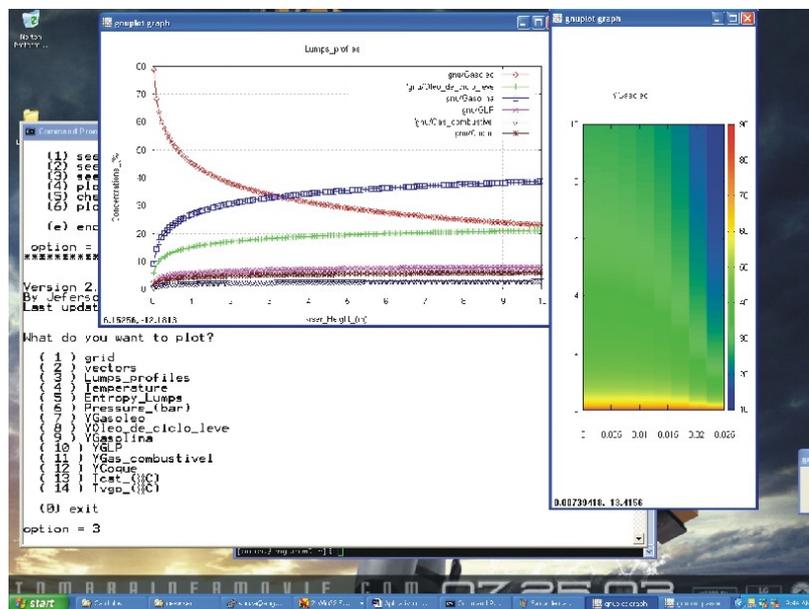


Fig. 9.4 – Saída gráfica dos resultados

10. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia simplificada para a modelagem e simulação numérica de *risers* de FCC. O modelo proposto encontra-se em uma classe de modelos intermediária sob o ponto de vista de complexidade: este não é tão simples quanto os modelos do tipo *plug-flow* onde são determinados campos unidimensionais para as variáveis em análise, nem tão complexo quanto os modelos tridimensionais e bi ou trifásicos disponíveis na literatura. Apesar das simplificações adotadas, o modelo proposto mostrou-se adequado na determinação das concentrações mássicas de cada um dos *lumps* do modelo cinético na saída do *riser*. O modelo traz uma formulação bidimensional em coordenadas cilíndricas, onde uma mistura homogênea (monofásica de propriedades médias) de gasóleo, vapor d'água e catalisador escoam pelo interior do *riser*. A modelagem consiste na aplicação das equações de conservação da quantidade de movimento, massa, energia e espécies ao problema, as quais são discretizadas com o método de diferenças finitas e então o sistema de equações algébricas não-lineares é resolvido com o método de Newton-Raphson.

Durante o desenvolver do trabalho, mais especificamente durante a fase de validação experimental e ajuste do modelo, foi observado a possibilidade de, ao invés de simplesmente se procurar parâmetros para ajustar a presente formulação aos dados experimentais disponíveis, também era possível a proposição de uma metodologia de ajuste de parâmetros do modelo matemático. Desta forma, a metodologia apresentada no capítulo 4 traz uma forma rápida e pouco dispendiosa (do ponto de vista do número de dados experimentais necessários para o ajuste) de ajustar um determinado modelo matemático qualquer para *risers* de FCC a um determinado conjunto de condições operacionais, bem como ao tipo de carregamento e/ou catalisador utilizados. Observou-se também a falta de trabalhos na literatura que trazem este tipo de ajuste do modelo, tornando assim essa parte da tese ainda mais importante sobre o ponto de vista de ineditismo do trabalho.

O presente modelo foi comparado com dados experimentais e também com um modelo

tridimensional bifásico desenvolvido com o auxílio do software comercial CFX. Foi observado nesta comparação que a ordem de grandeza dos erros que ocorreram nas previsões feitas com o CFX em comparação aos dados experimentais disponíveis são da mesma ordem de grandeza aos erros obtidos com o modelo simplificado. Este resultado demonstra que, de uma forma geral, para a determinação dos perfis de concentração ao longo do *riser* ou simplesmente a conversão na saída deste, a cinética de reação tem um papel mais importante do que a fluidodinâmica, de tal forma a não justificar a criação de um modelo extremamente complexo do ponto de vista fluidodinâmico, se o objetivo principal do estudo for apenas a determinação dos perfis de concentração ao longo do *riser*.

Uma análise paramétrica realizada com o modelo proposto no capítulo 7 resultou em um estudo de otimização. Mostrou-se que a conversão de gasolina e gás combustível pode ser maximizada em relação à razão catalisador/gasóleo na entrada do *riser*. Além disso, verificou-se que para uma dada restrição de vazão de catalisador, há máximos pronunciados para as vazões mássicas dos produtos correspondentes a valores ótimos de razão catalisador/gasóleo. A seguir ainda no capítulo 7, uma análise exérgica foi realizada, onde foi proposta uma metodologia para o cálculo da geração de entropia no interior do *riser*. Uma função objetivo foi definida, i. e., a exergia líquida resultante do processo, buscando minimizar desta forma as perdas exérgicas da unidade. Análises deste tipo são comumente aplicadas a plantas de geração de potência, contudo sua aplicação a unidades de craqueamento catalítico é uma novidade, e ainda não foi explorada. A metodologia apresentada no capítulo 7 traz apenas os primeiros passos nesta direção, deixando ainda o assunto em aberto.

Com base na metodologia exérgica discutida no parágrafo anterior, foi realizada a otimização termodinâmica integrativa do *riser* na unidade de craqueamento catalítico. O conceito busca a otimização dos parâmetros geométricos e de operação do componente “local” (*riser*) dentro da unidade, para máxima performance termodinâmica “global” da unidade como um todo. A função objetivo, i. e., exergia líquida, foi maximizada, através da minimização da exergia destruída em vários pontos do processo completo. A primeira etapa deste processo de otimização termodinâmica integrativa do *riser* foi demonstrada em relação a um primeiro grau de liberdade, i. e., a razão catalisador/gasóleo. Mostrou-se a existência de máximos pronunciados da exergia líquida obtida no processo e representado pela exergia química da vazão mássica de produtos convertidos, para valores ótimos da razão catalisador/gasóleo. Os ótimos são “robustos” em relação a parâmetros geométricos da unidade, destacando a sua importância e a utilidade de sua determinação precisa. Além disso, mostrou-se a existência da oportunidade de prosseguimento do processo de otimização em relação a outros graus de liberdade da planta.

Como produto final do trabalho, além é claro do presente texto, foi disponibilizado também um aplicativo computacional para a simulação, validação e otimização de *risers* de FCC. O aplicativo desenvolvido, como é mostrado no capítulo 9, encontra-se plenamente funcional e capaz de ser operado por qualquer pesquisador da área de FCC.

10.1. Sugestões para trabalhos futuros

Alguns dos pontos que necessitam ainda de um estudo mais aprofundado, por falta de tempo de terem sido tratados com o devido detalhamento no presente trabalho, ou ainda por serem temas pouco abordados na literatura técnica e que necessitam ser estudados, foram brevemente comentados ao longo deste texto. No entanto, é interessante que estas idéias sejam aqui reunidas de uma forma mais organizada e seqüencial.

O primeiro ponto diz respeito a falta de consenso que pode ser observada quanto a qual tipo de formulação deve ser aplicada na modelagem de unidades de FCC. De uma forma geral, quando se pretende observar apenas as condições globais na saída do *riser*, são utilizados modelos mais simplificados. Contudo, existem modelos muito complexos tanto do ponto de vista da fluidodinâmica quanto do ponto de vista de cinética de craqueamento que também são utilizados para a previsão das concentrações na saída do *riser*. Talvez fosse interessante organizar essas idéias em um trabalho onde os vários tipos de modelos e suas aplicabilidades, vantagens e desvantagens fossem expostas, de maneira clara, de tal forma a servir como um guia para novos pesquisadores que estão ingressando na área de craqueamento catalítico de petróleo e ainda não sabem qual o tipo de modelo melhor se adapta a suas necessidades.

O segundo ponto diz respeito a região de entrada lateral do gasóleo, abordado brevemente no capítulo 5 e que ainda necessita de mais estudos. É nessa região onde ocorrem os maiores gradientes das variáveis em análise (velocidades, concentrações e temperaturas), contudo, como em relação ao comprimento total do *riser* esta região é bastante pequena, e também dada a complexidade para se estudá-la, tanto experimental quanto numericamente, normalmente esta região é desprezada da análise e o *riser* é modelado como um duto longo onde tanto o catalisador quanto o gasóleo e o vapor d'água são ditos estarem entrando juntos pela base do *riser*. Observe-se, no entanto uma carência de trabalhos que estudem a região de entrada lateral de gasóleo de tal forma que sua influência na conversão final dos produtos de interesse não foi devidamente quantificada. Sabe-se, no entanto que quanto melhor for a dispersão do gasóleo nessa região, e isto depende diretamente da fluidodinâmica, melhor e mais rápido será o início das reações de craqueamento.

Uma terceira sugestão para trabalhos futuros diz respeito à geração de entropia no *riser*. Como foi mencionado anteriormente, a metodologia para o cálculo da geração de entropia no *riser* apresentada no capítulo 7.3 traz apenas uma proposta inicial para esta análise. A análise apresentada neste trabalho mostrou bons resultados, porém alguns pontos, como por exemplo, a forma de se calcular a propriedade entropia de cada um dos *lumps* do modelo precisa ser melhorada. A aproximação do *lump* por um hidrocarboneto de massa molecular equivalente, embora tenha fornecido valores suficientemente precisos para a presente análise, provavelmente não é a melhor abordagem para o problema e necessita de uma análise mais cuidadosa. A expansão da metodologia para os demais equipamentos do *riser*, como o regenerador e o *stripper*, por exemplo, também deve ser considerada. Principalmente para o regenerador, onde é feita a queima do coque do catalisador e existem grandes gradientes de temperatura ocasionando desta forma uma fonte importante de geração de entropia no sistema.

Sugere-se, finalmente, o prosseguimento do estudo de otimização termodinâmica integrativa do *riser* na unidade de craqueamento catalítico, bem como dos outros componentes (e. g., *stripper* e regenerador). A metodologia apresentada com base na minimização da exergia destruída nos vários pontos do processo completo permite ainda o estudo de vários outros graus de liberdade, i. e., parâmetros de projeto e de operação. O resultado desse processo lógico e estruturado será a arquitetura ótima da unidade para a máxima performance termodinâmica, i. e., com mínimo custo energético e máxima conversão possíveis.

11. REFERÊNCIAS

- [1] ABADIE, E., Craqueamento catalítico. Petrobrás, 1986. Apostila interna da Petrobrás.
- [2] ALI, H.; ROHANI, S., Dynamic modeling and simulation of a riser-type fluid catalytic cracking unit, *Chem. Eng. Technol.*, v. 20, p. 118-130, 1997.
- [3] ALI, H.; ROHANI, S.; CORRIOU, J. P., Modeling and control of a riser type Fluid catalytic cracking (FCC) unit, *Trans IChemE*, v. 75, Part A, 1997.
- [4] AMBLER, P. A.; MILNE, B. J.; BERRUTI, F.; SCOTT, D. S., Residence time distribution of solids in a circulating fluidized bed: experimental and modeling studies, *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 8, p. 2179-2186, 1990.
- [5] ANCHEYTA, J. A.; ISUNZA, F. L.; RODRÍGUEZ, E. A., 5-lump kinetic model for gas oil catalytic Cracking, *Applied Catalysis A: General*, v. 177, p. 227-235, 1999.
- [6] BEJAN, A., Advanced engineering thermodynamics. New York: John Wiley, 1987.
- [7] BLASETTI, A.; LASA, H. de, FCC riser unit operated in the heat-transfer mode: kinetic modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, p 3223-3229, 1997.
- [8] CERQUEIRA, H. S.; BISCAIA Jr, E. C.; AGUIAR, E. F. S., Mathematical modeling of deactivation by coke formation in the cracking of gasoil, *Catalyst Deactivation*, v.111, p. 303-310, 1997.
- [9] CERQUEIRA, H. S.; BISCAIA Jr, E. C.; AGUIAR, E. F. S., Mathematical and simulation of catalytic cracking of gasoil in a fixed bed: coke formation, *Applied Catalysis A: General*, v. 164, p. 35-45, 1997.
- [10] CHANG, S.-L.; ZHOU, C. Q., Simulation of FCC riser flow with multiphase heat transfer and cracking reactions, *Computational Mechanics*, v. 31, p. 519-532, 2003.
- [11] CHORIN, A. J.; MERKLE, C., A numerical method for solving incompressible viscous flow problems, *Journal of Computational Physics*, p. 12-26, 1967.
- [12] CORMA, A.; MARTÍNEZ, C.; MELO, C.; SAUVANAUD, L.; CARRIAT, J.Y., A new continuous laboratory reactor for the study of catalytic cracking, *Applied Catalysis A: General*, v. 232, p. 247-263, 2002.
- [13] CFX - COMPUTATIONAL Fluid dynamics software & services, Disponível em:
-

<<http://www-waterloo.ansys.com/cfx/>>, Acesso em: Abril de 2003.

[14] DENG, R.; WEI, F.; LIU, T.; JIN, Y., Radial behavior in riser and downer during the FCC process, *Chemical Engineering and Processing*, v. 41, p. 259–266, 2002.

[15] DEROUIN, C.; NEVICAT, D.; FORISSIER, M.; WILD, G.; BERNARD, J-R., Hydrodynamics of riser units and their impact on FCC operation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, p. 4504-4515, 1997.

[16] DEWACHTERE, N. V.; FROMENT, G. F.; VASALOS, I.; MARKATOS, N.; SKANDALIS, N., Advanced modeling of riser-type catalytic cracking reactors, *Applied Thermal Engineering*, vol. 17, n. 8-10, p. 837-844, 1997.

[17] DEWACHTERE, N. V.; SANTAELLA, F.; FROMENT, G. F., Application of a single-event kinetic model in the simulation of an industrial riser reactor for the catalytic cracking of vacuum gas oil, *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3653-3660, 1999.

[18] DU, B.; WEI, F., Lateral Solids mixing behavior of different particles in a riser with FCC particles as fluidized material, *Chemical Engineering and Processing*, v. 41, p. 329 -335, 2002.

[19] FAN, Y.; YE, S.; CHAO, Z.; LU, C.; SUN, G.; SHI, M., Gas–solid two-phase flow in FCC riser, *AIChE Journal*, v. 48, n. 9, p. 1869-1887, 2002.

[20] FLUID catalytic cracking handbook, design, operation, and troubleshooting of FCC facilities. 2^oed., Houston: Gulf Publishing, 2000.

[21] FENG, W.; VYNCKIER, E.; FROMENT, G. F., Single-event kinetics of catalytic cracking, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, n. 12, p. 2997-3005, 1993.

[22] FIGUEIREDO, J. I.; RIBEIRO, F. R., Catálise heterogênea, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

[23] FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B., Chemical reactor analysis and design, 2^oed. New York: John Wiley, 1990.

[24] GAO, J.; XU, C.; LIN, S.; YANG, G, Advanced model for turbulent gas-solid flow and reaction in FCC riser reactors, *AIChE Journal*, v. 45, n. 5, p. 1095-1113, 1999.

[25] GAO, J.; XU, C.; LIN, S.; YANG, G, Simulations of gas-liquid-solid 3-phase flow and reaction in FCC riser reactors, *AIChE Journal*, v. 47, n. 3, p. 667-692, 2001.

[26] GIDASPOW, D., Multiphase flow and fluidization: continuum and kinetic theory descriptions. New York: Academic, 1994.

[27] GUPTAL, A.; RAO, S. D., Model for the performance of a fluid catalytic cracking (FCC) riser reactor: effect of feed atomization, *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 4489–4503, 2001.

[28] GUPTAL, A.; RAO, S. D., Effect of feed atomization on FCC performance: simulation of entire unit, *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 4567 – 4579, 2003.

[29] HAN, I-S.; CHANG, B. C., Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic

cracking process part I: process modeling, *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 1951-1971, 2001.

[30] HAN, I-S.; CHANG, B. C., Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process part II: property estimation and simulation, *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 1973-1990, 2001.

[31] HUGHES, T. J. R.; LIU, W. K.; BROOKS, A., Review finite element analysis of incompressible viscous flows by penalty function formulation, *Journal of Computational Physics*, v. 30, p. 1-60, 1979.

[32] HUGHES, T. J. R., A simple scheme for developing upwind finite elements, *Int. Journal of Numerical Methods in Engineering*, v 12, p. 1359-1365, 1978.

[33] HUILIN L.; GIDASPOW, D.; BOUILLARD J.; WENTIE, L., Hydrodynamic simulation of gas–solid flow in a riser using kinetic theory of granular flow, *Chemical Engineering Journal*, v. 95, p. 1–13, 2003.

[34] JACOB, S. M.; GROSS, B.; VOLTZ, S. E.; WEEKMAN Jr, V. W., A lumping and reaction scheme for catalytic cracking, *AIChE Journal*, v. 22, n. 4, p. 701-713, 1976.

[35] JUÁREZ, J. A.; ISUNZA, F. L-; RODRIGUEZ, E. A.-, 5-lump kinetic model for gas oil catalytic cracking, *Applied Catalysis A: General*, v. 177, p. 227-235, 1999.

[36] JUÁREZ, J. A.; ISUNZA, F. L-; RODRIGUEZ, E. A-; MAYORGA, J. C. M-, A strategy for kinetic parameter estimation in the fluid catalytic cracking process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, v. 36, p 5170-5174, 1997.

[37] KINCAID, D.; CHENEY, W. Numerical analysis mathematics of scientific computing, Pacific Grove, California: Cole Publishing, 1991.

[38] LAROCCA, M.; NG, S.; LASA, Hugo de, Fast catalytic cracking of heavy gas oils: modeling coke deactivation, *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 29, p. 171-180, 1990.

[39] LI, Z.Q.; WU, C.N.; WEI, F.; JIN, Y., Experimental study of high-density gas–solids flow in a new coupled circulating fluidized bed, *Powder Technology*, v. 139, p. 214– 220, 2004.

[40] LIU, H.; WEI, F.; YANG, Y.; JIN, Y., Mixing behavior of wide-size-distribution particles in a FCC riser, *Powder Technology*, v. 132, p. 25– 29, 2003.

[41] LIU, W.; LUO, K. –B.; ZHU, J., -X.; BEECKMANS, J. M., Characterization of high-density gas-solids downward fluidized flow, *Powder Technology*, v. 115, p. 27-35, 2001.

[42] MALISKA, C. R., Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1995.

[43] MARTIN, M. P.; DEROUIN, C.; TURLIER, P.; FORISSIER, M.; WILD, G.; BERNARD, J. R., Catalytic cracking in riser reactors: core-annulus and elbow effects, *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 9-11, p. 2319-2324, 1992.

[44] MARTIGNONI, W. P., Modeling and simulation of FCC riser reactors: a heterogeneous approach, Ontario, 1998. Ph. D Tesis.

- [45] MARTIGNONI, W. P.; LASA, H. de, Heterogeneous reaction model for FCC riser units, *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 605-612, 2001.
- [46] MATHIESEN, V.; SOLBERG, T.; ARASTOPOUR, H.; HJERTAGER, B., Experimental and computational study of multiphase gas/particle flow in a CFB riser, *AIChE Journal*, v. 45, n. 12, p. 2503-2518, 1990.
- [47] MILLER, A.; GIDASPOW, D., Dense, vertical gas-solid flow in a pipe, *AIChE Journal*, v. 38, n. 11, p. 1801-1815, 1992.
- [48] MOORTELE, T. Van den; AZARIO, E.; SANTINI, R.; TADRIST, L., Experimental analysis of the gas-particle flow in a circulating fluidized bed using a phase doppler particle analyzer, *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 10, p. 1883-1899, 1998.
- [49] NACE, D. M.; VOLTZ, S. E.; WEEKMAN Jr, V. W., Application of a kinetic model for catalytic cracking, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* v. 10, n. 4, 1971.
- [50] NERI, A.; GIDASPOW, D., Riser hydrodynamics: simulation using kinetic theory, *AIChE Journal*, v. 46, n. 1, p. 52-67, 2000.
- [51] NIEUWLAND, J. J.; ANNALAND, M. van S.; KUIPERS, J. A. M.; SWAAIJ, W. P. M. van, Hydrodynamic modeling of gas/particle flows in riser reactors, *AIChE Journal*, v. 42, n. 6, p. 1569-1582, 1996.
- [52] OLIVEIRA, L. L.; BISCAIA Jr., E. C., Catalytic cracking kinetic models. parameter estimation and model evaluation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 28, n. 3, p. 264-271, 1990.
- [53] OLIVEIRA, L. L., Estimação de parâmetros e avaliação de modelos de craqueamento catalítico, Dissertação (Mestrado), COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 1987.
- [54] PAREEK, V. K.; ADESINA, A. A.; SRIVASTAVA, A.; SHARMA R., modeling of a non-isothermal FCC riser, *Chemical Engineering Journal*, v. 92, p. 101-109, 2003.
- [55] PÄRSSINEN, J. H.; ZHU, J. X. Particle velocity and flow development in a long and high-flux circulation fluidized bed riser, *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 5295-5303, 2001.
- [56] PÄRSSINEN, J. H.; ZHU, J. X. Axial and radial solids distribution in a long and high-flux CFB riser, *AIChE Journal*, v. 47, n. 10, p. 2197-2205, 2001.
- [57] PATANKAR, S. V., Numerical heat transfer and fluid flow. Washington: Hemisphere, 1980.
- [58] PATIENCE, G. S.; CHAOUKI, J.; BERRUTI, F.; WONG, R., Scaling considerations for circulating fluidized bed risers, *Powder Technology*, v. 72, p. 31-37, 1992.
- [59] PERRY, R. H.; GREEN don W., Chemical engineers' handbook. New York: The McGraw-Hill, 1999.
- [60] PITAULT, I.; NEVICATO, D.; FORISSIER, M.; BERNAD, J. R., Kinetic model based on a molecular description for catalytic cracking of vacuum gas oil, *Chemical Engineering Science*, v. 49. n. 24A, p. 4249-4262, 1994.

- [61] PRAUSNITZ, J.; POLING, B. E., M.; O'CONNELL, J. P. The properties of gases and liquids, 5^o ed. New York: Mc Graw Hill, 2001.
- [62] PUGSLEY, T. S.; PATIENCE, G. S.; BERRUTI, F.; CHAOUKI, J., Modeling the catalytic oxidation of n-gutane to maleic anhydride in a circulating fluidized bed reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 31, p. 2652-2660, 1992.
- [63] REDDY, J. N.; GARTLING, D. K., The finite element method in heat transfer and fluid dynamics. Boca Raton: CRC, 1994.
- [64] RHODES, M. J., Modeling the flow structure of upward-flowing gas-solids suspensions, *Powder Technology*, v. 60, p. 27-38, 1990.
- [65] SANTOS, M. G. dos, Modelo dinâmico para o controle do conversor de uma unidade de FCC UOP STACKED, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2000.
- [66] SIX/PETROBRÁS, Projeto de aperfeiçoamento de riser de FCC, São Mateus do Sul, Brasil, 2001a. Relatório interno.
- [67] SIX/PETROBRÁS, Relação de parâmetros cinéticos com constantes de arrhenius para o modelo de 6 lumps, São Mateus do Sul, 2001b. Relatório Interno.
- [68] SOUZA, J. A.; VARGAS, J. V. C.; MEIEN, O. F. von.; VLASSOV, D. I. A simplified numerical model to predict the velocity field in a catalytic cracking unity in oil refineries. [s.l: s.n] Apresentado no IMECE – International Mechanical Engineering and Exposition, New York November 11-16, 2001.
- [69] SOUZA, J. A.; VARGAS, J. V. C.; BIANCHI, M. V. A., Friction and heat transfer for inclined surfaces in relative motion to an air stream under buoyancy effect, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 24, p. 713-725, 2003.
- [70] SOUZA, J. A.; VARGAS, J. V. C.; MEIEN, O.; MARTIGNONI, W., Numerical simulation of FCC risers. *Revista de Engenharia Térmica*, v. 4, p. 17-21, 2003.
- [71] SOUZA, J. A.; VARGAS, J. V. C.; MEIEN, O.; MARTIGNONI, W., Inverse heat transfer and species parameter estimation problem for modeling FCC risers. [s.l: s.n] Apresentado no Inverse Problems, Design and Optimization Symposium, Rio de Janeiro, Brazil, 2004.
- [72] SUGUNGUN, M. M.; KOLESNIKOV, I. M.; VINOGRADOV, V. M.; KOLESNIKOV, S. I. Kinetic modeling of FCC process, *Catalysis Today*, v. 43, p. 315-325, 1998.
- [73] SUN, B.; GIDASPOW, D. Computation of circulation fluidized bed riser flow for the 0-fluidization VIII benchmark test, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 787-792, 1999.
- [74] THEOLOGES, K. N.; MARKATOS, N. C., Advanced modeling of fluid catalytic cracking riser-type reactors, *AIChE Journal*, v. 39, p. 1007-1017, 1993.
- [75] TSUJI, T.; TANAKA, T.; YONEMURA, S., Cluster patterns in circulation fluidized beds predicted by numerical simulation (Discrete particle model versus two-fluid model), *Powder Technology*, v. 95, p. 254-264, 1998.

- [76] TSUO, Y. P.; GIDASPOW, D., Computation on flow patterns in circulating fluidized beds, *AIChE Journal*, v. 36, n. 6, p. 885-896, 1990.
- [77] VARGAS, J. V. C.; STANESCU G.; FLOREA R.; CAMPOS M. C., A numerical model to predict the thermal and psychometric response of electronic packages, *Journal of Electronic Packaging*, v. 123, n. 3, p. 200-210, 2001.
- [78] WEEKMAN Jr, V. W., A model of catalytic cracking conversion in fixed, moving, and fluid-bed reactors, *I&EC Process Design and Development*, v. 7, n. 1, p. 90-95, 1968.
- [79] WEEKMAN Jr, V. W., Lumps, models, and kinetics in practice, *AIChE Journal – Monograph Series* n. 11, v. 75, p. 1-29, 1970.
- [80] WEEKMAN Jr, V. W.; NACE, Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, *Moving, and Fluid Bed Reactors*, v. 16, n. 3, p. 397-404, 1970.
- [81] ZHANG, H.; ZHU, J. –X., Hydrodynamics in downflow fluidized beds (2): particle velocity and solids flux profiles, *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 4367-4377, 2000.
- [82] ZIENKIEWICZ, O. C.; TAYLOR, R. L., The finite element method: basic formulation and linear problems. London: McGraw-Hill, 1989. v. 1, Chapter 15.
- [83] ZIENKIEWICZ, O. C.; TAYLOR, R. L., The finite element method: solid and fluid mechanics dynamics and non-linearity. 4^o ed., London: McGraw-Hill, 1989. v. 2.

ANEXOS

ANEXO 1 Porosidade para um escoamento monofásico

Definindo-se a porosidade como sendo a razão entre a vazão volumétrica da fase gasosa e a vazão volumétrica total temos

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_{\text{gas}}}{\dot{Q}} \quad (1)$$

Da condição de conservação da massa, temos que o divergente do campo de velocidades deve ser nulo. Assim, a equação da conservação da massa para um escoamento multifásico em coordenadas cilíndricas tem a forma

$$\nabla \cdot (\varepsilon_i v_i) = 0 \quad (2)$$

onde, ε é a fração volumétrica e v a velocidade de cada uma das fases, respectivamente.

Para o caso particular de duas fases, a Eq. (2) toma a forma

$$\frac{\partial(\varepsilon_1 v_{r1})}{\partial r} + \frac{1}{r} \varepsilon_1 v_{r1} + \frac{\partial(\varepsilon_1 v_{z1})}{\partial z} + \frac{\partial(\varepsilon_2 v_{r2})}{\partial r} + \frac{1}{r} \varepsilon_2 v_{r2} + \frac{\partial(\varepsilon_2 v_{z2})}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

Se for considerado que não existe velocidade relativa entre as fases, é possível afirmar que

$$v_{r1} = v_{r2} = v_r \quad \text{e} \quad v_{z1} = v_{z2} = v_z \quad (4)$$

Também é possível afirmar que

$$\varepsilon_1 = \varepsilon \quad \text{e} \quad \varepsilon_2 = 1 - \varepsilon \quad (5)$$

Expandindo a Eq. (3), já utilizando a nova simbologia mostrada nas Eqs. (4) e (5)

$$\begin{aligned}
& v_r \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} + \varepsilon \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \varepsilon v_r + v_z \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial v_z}{\partial z} + \\
& v_r \frac{\partial(1-\varepsilon)}{\partial r} + (1-\varepsilon) \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{1}{r} (1-\varepsilon) v_r + v_z \frac{\partial(1-\varepsilon)}{\partial z} + (1-\varepsilon) \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0
\end{aligned} \tag{6}$$

simplificando a Eq. (6)

$$\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{1}{r} v_r + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \tag{7}$$

Conclui-se então que a porosidade ε deve ser constante.

ANEXO 2 Cálculo da entalpia de vaporização para os condensados

Pelo topo do *riser* sai uma mistura de vapores de vgo, LCO, gasolina, GLP, gás combustível e água, cujas vazões mássicas são representadas por \dot{m}_{vgo} , \dot{m}_{lco} , \dot{m}_{gsl} , \dot{m}_{glp} , \dot{m}_{gas} e \dot{m}_{agua} , respectivamente. Para tanto admitiu-se a condensação apenas da água, LCO, gasolina e vgo e que a água e os hidrocarbonetos são completamente imiscíveis.

As frações mássicas destes componentes são calculadas por

$$w_i = \frac{\dot{m}_i}{\sum_j^6 \dot{m}_j} \quad (8)$$

enquanto que as frações molares são dadas por

$$Y_i = \frac{\dot{m}_i/M_i}{\sum_j^6 \dot{m}_j/M_j} \quad (9)$$

As pressões de vapor para os condensáveis¹ (vgo, lco e gsl) são obtidas através da equação de Antoine (semi-empírica), onde as constantes A, B e C são retiradas de [61]. Assim,

$$Pv_i = A_i - \frac{B_i}{(T + C_i - 273.15)} \quad (10)$$

As frações molares da fase líquida de cada um dos condensáveis é dada por

$$x_i = \frac{PY_i}{Pv_i} \quad (11)$$

onde P é a pressão total do sistema [bar].

Como para a fase líquida a soma das frações molares deve ser igual a 1, pois na fase líquida estão presentes somente o vgo, o LCO e a gasolina, temos

$$1 = x_{vgo} + x_{lco} + x_{gsl} \quad (12)$$

onde x_i é função de Pv_i que por sua vez é função da temperatura.

Resolvendo a Eq. (12) obtemos a temperatura de orvalho.

¹ a água é tratada em separado.

As temperaturas médias de ebulição (T_b) e crítica (T_c) da fase líquida são dadas por

$$T_b = x_{vgo} T_{b,vgo} + x_{lco} T_{b,lco} + x_{gsl} T_{b,gsl} \quad (13)$$

$$T_c = x_{vgo} T_{c,vgo} + x_{lco} T_{c,lco} + x_{gsl} T_{c,gsl} \quad (14)$$

bem como a pressão crítica que é dada por

$$P_c = x_{vgo} P_{c,vgo} + x_{lco} P_{c,lco} + x_{gsl} P_{c,gsl} \quad (15)$$

A temperatura reduzida de ebulição da fase líquida é dada por

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (16)$$

Desta forma a entalpia de vaporização média do condensado pode ser calculada por [61]

$$\Delta H_{vap}^0 = RT_c T_{br} \frac{(3.987T_{br} - 3.958 + 1.555 \ln(P_c))}{(1.07 - T_{br})} \quad (17)$$

Como a temperatura de orvalho (T) é diferente da temperatura média de ebulição (T_b), é necessário corrigir o ΔH_{vap} [61]. Assim,

$$\Delta H_{vap} = \Delta H_{vap}^0 \left(\frac{(1 - T_{r2})}{(1 - T_{r1})} \right)^n \quad (18)$$

onde

$$T_{r1} = \frac{T_b}{T_c} \quad (19)$$

$$T_{r2} = \frac{T}{T_c} \quad (20)$$

e $n = 0.38$.

A temperatura na qual a água irá condensar depende de sua pressão parcial na fase gasosa, a qual pode ser calculada por

$$P_{v_{agua}} = Y_{agua} P \quad (21)$$

onde Y_{agua} é a fração molar da água na mistura e P a pressão total da mistura.

Com a pressão de saturação conhecida, a temperatura de saturação e o ΔH_{vap} da água são obtidos da tabela de saturação para o vapor d'água.

ANEXO 3 Manual resumido de utilização do aplicativo *riser*

DADOS DE ENTRADA

Os arquivos de entradas de dados localizados no diretório input/ são:

input.txt => Este arquivo define os dados de entrada do programa e pode ser editado antes ou durante a execução do programa principal (*riser*).

Este arquivo define:

- parâmetros gerais (*general settings*)
- parâmetros do escoamento (*fluid flow settings*)
- algumas propriedades físicas do fluido (*physical properties*)
- parâmetros da carga (*feedstock settings*)
- parâmetros para a Eq. da energia (*energy settings*)
- parâmetros do modelo cinético (*kinetic model*)
- parâmetros de controle de convergência (*auxiliary constants*)

kinetic_*.txt** => Estes arquivos definem os parâmetros cinéticos de entrada do programa de acordo com o modelo cinético escolhido. Este deverá ser editado durante a execução do programa, visto que de acordo com a escolha do modelo cinético (ver "*kinetic model*" no arquivo input/input.txt) ele irá abrir um arquivo diferente para cada caso.

Ginput.txt => Este arquivo define a configuração da malha, e somente deverá ser editado iterativamente durante a execução do programa (*riser*).

restart.dat => Este arquivo é criado no final da execução de cada simulação e não deve ser editado. Quando a opção "*restart*" estiver habilitada no arquivo input/input.txt, o programa irá procurar por este arquivo (restart.txt), verificar se este é compatível com a atual simulação a ser executado, e inicializar todas as variáveis com as informações nele contidas.

restart_old.dat => Este é uma cópia (*backup*) do arquivo restart.dat, e pode substituir o arquivo restart.txt (é necessário renomeá-lo como restart.txt) caso este venha a ser corrompido ou perdido.

solver.txt => Este arquivo define as configurações gerais para o solver e poderá ser editado antes ou durante a execução do programa (*riser*).

Os arquivos `set_fluid_vectors.txt`, `set_kinetic_vector.txt` e `grid.grd`, todos localizados no diretório "input" são criados pelo programa, e não devem ser editados pelo usuário.

Os arquivos `grid` (Linux) e `grid.exe` (Windows) são os aplicativos responsáveis pela geração da malha e não devem ser editados.

DADOS DE SAÍDA

O programa cria uma série de arquivos de saída de dados que ficam situados no diretório "output"

solutions.txt => saída com todos os dados lidos no arquivo `input/input.txt` bem como todas as variáveis calculadas durante a simulação. É o arquivo principal de saída de dados.

mass.txt => mostra o fluxo de massa a cada cota (coordenada *z*) do *riser*. O objetivo deste arquivo é a verificação da conservação de massa ao longo da seção transversal do *riser*.

residue.dat => traz um histórico geral da convergência do problema e pode ser utilizado com o aplicativo gráfico `gnuplot`.

solver.txt => traz uma série de informações sobre o solver. Traz também um histórico de todas as soluções ocorridas durante a simulação.

trans_residue.dat => traz um histórico de convergência para a solução transiente. Este arquivo somente será criado se a opção de solução transiente for selecionada no arquivo `input/input.txt`.

Existem também os arquivos `*.grf` que são criados no diretório base do programa e utilizados pelo "graph" ou "gnu" (interface gráfica), no Linux, ou pelo programa "gnu.exe" no Windows. Estes arquivos são utilizados para fazer os gráficos dos resultados. Os programas `graph`, `gnu` e `gnu.exe` estão inclusos junto com o programa principal.

OPERAÇÃO DO PROGRAMA RISER

A execução do programa é bastante simples e também iterativa.

Basta para tanto rodar o executável (*riser*). No sistema Windows, clique duas vezes sobre o ícone `riser.exe`, e no sistema Linux, digite *riser* em uma janela "xterm" ("shell") e aperte a tecla

"enter" dentro do diretório raiz do programa, i.e., FCC-2-D.

Será mostrado na tela ("prompt" do dos ou "shell" no linux) um pequeno resumo da simulação que está pronta para ser executada.

Escolhendo a opção "y" para continuar a seguinte mensagem irá aparecer na tela:

.....

choose:

- (1) to edit the input.txt file
- (2) to edit the kinetic.txt file
- (3) to edit the solver setting file
- (4) to edit the grid

(0) to continue without changes

(a) to abort the simulation

.....

Se algum dado estiver incorreto, ou mesmo seja necessário modificar algum parâmetro da simulação, isto pode ser conseguido através das opções (1), (2), (3) ou (4). O *prompt* é iterativo, ou seja, sempre que uma das opções for selecionada, uma nova tela será mostrada com novos comandos, ou o editor de textos escolhido no arquivo input.txt será aberto com o arquivo a ser editado. Ao final de cada modificação novamente o *prompt* principal será mostrado.

OPÇÃO (1): abre o arquivo input/input.txt para edição

OPÇÃO (2): abre o arquivo input/kinetic_***.txt adequado ao problema que está sendo resolvido para edição

OPÇÃO (3): abre o arquivo input/solver.txt para edição

OPÇÃO (4): abre o arquivo input/Ginput.txt para edição

OPÇÃO (0): continua a simulação

OPÇÃO (a): interrompe a simulação

Após a execução da simulação a seguinte mensagem irá aparecer na tela:

.....

Do you want to?

- (1) see the output file
- (2) see the residue file
- (3) see the solver output file

- (4) plot the results
- (5) check the mass residue file
- (6) plot the residue file
- (7) plot the transient residue file

(e) end the simulation

.....

Novamente a verificação dos resultados da simulação é iterativa, ou seja, ao final de cada verificação o *prompt* principal será mostrado novamente.

OPÇÃO (1): abre o arquivo principal (output/solution.dat) com os resultados da simulação.

OPÇÃO (2): traz um resumo dos resíduos calculados a cada iteração da simulação. Este arquivo pode ser utilizado com o gnuplot para plotar os resultados (item 6)

OPÇÃO (3): traz um resumo das principais variáveis de controle do solver, todas calculadas a cada iteração.

OPÇÃO (4): Abre a interface gráfica para visualização dos resultados. Se esta opção for escolhida um outro menu iterativo irá aparecer e a seguinte mensagem irá aparecer na tela

.....

What do you want to plot?

- (1) grid
- (2) vectors
- (3) Lumps_profiles
- (4) Temperature *
- (5) Entropy_Lumps *
- (6) Pressure
- (7) YGasoleo
- (8) YOleo_de_ciclo_leve
- (9) YGasolina
- (10) YGLP
- (11) YGas_combutivel
- (12) Ycoque
- (13) Tcat
- (14) Tvgo
- (0) exit

option =

.....

*Esta opção aparecerá apenas quando o editor gráfico escolhido no arquivo input/input.txt para o programa gnuI (Linux) ou o programa gnu.exe (Windows).

Sempre após uma simulação, serão criados no diretório raiz do programa vários arquivos do tipo *.grf. Estes arquivos são utilizados para a visualização gráfica dos dados de saída do programa.

Os arquivos de configuração gnu.grf (gnuI e gnu.exe) e set.grf (graph) servem para ajustar alguns parâmetros da interface gráfica. Eles devem ser editados antes da execução do programa gráfico. Caso se deseje restaurar a configuração *default*, é necessário apenas apagá-los antes da execução do programa gráfico (gnu ou graph).

OPÇÃO (5): traz um histórico da conservação da massa ao longo da seção transversal do *riser*;

OPÇÃO (6): plota o arquivo com os resíduos de cada iteração;

OPÇÃO (7): plota o arquivo com os resíduos de cada iteração transiente da simulação (apenas se a opção transiente for escolhida no arquivo input/input.txt).

OPERAÇÃO DO PROGRAMA validation

PASSO 1:

Antes de iniciar a execução do programa é necessário:

I) abrir o arquivo six.txt no diretório raiz e colocar neste os dados experimentais (frações mássicas) para cada um dos *lumps* e também a temperatura de reação da simulação a ser realizada.

II) abrir o arquivo const.txt no diretório raiz e colocar o valor inicial (estimativa) para as constantes de ajuste.

PASSO 2:

A execução do programa é bastante simples e também iterativa. Basta para tanto rodar o executável (validation). No sistema Windows, clique duas vezes sobre o ícone validation.exe, e no sistema Linux, digite validation em uma janela "xterm" ("shell") e aperte a tecla "enter"

dentro do diretório raiz do programa, i.e., FCC-2-D.

Será mostrado na tela ("prompt" do dos ou "shell" no Linux) um pequeno resumo da simulação que está pronta para ser executada.

A seguinte mensagem irá aparecer na tela:

.....

choose the solver:

- (1) Newton-Raphson Solver
- (2) IMSL modified Powell Hybrid solver
- (3) Non-Linear Gauss-Seidel Solver

Option =

.....

É aconselhável neste ponto escolher a opção (1). A opção (2) funciona apenas na plataforma windows. A opção (3) não é muito estável e podem ocorrer problemas de convergência.

PASSO 3:

Em seguida, quando o programa *riser* enviar a mensagem

.....

choose:

- (1) to edit the input.txt file
- (2) to edit the kinetic.txt file
- (3) to edit the solver setting file
- (4) to edit the grid

- (0) to continue without changes
- (a) to abort the simulation

.....

Escolher a opção (1) "to edit the input.txt file" e editar a linha 7 (*iterative mode*). Deve ser colocado "0" para mandar o aplicativo *riser* não enviar mensagens para a tela.

PASSO 4:

Escolher agora a opção (3) "to edit the solver setting file" e desabilitar nas linhas 7 e 8 os "flags" de impressão na tela, ou seja, nestas linhas deve ser colocado "0" (*off*) ao invés de "1" (*on*).

PASSO 5:

Continuar a simulação escolhendo a opção (0) "to continue without changes".

O programa "validation" realizará a solução de um sistema de equações não lineares. As incógnitas são as constantes de ajuste do modelo matemático para um determinado tipo de carga de gasóleo (VGO) para a qual se deve dispor de resultados experimentais, que indicam as concentrações de produtos na saída do reator para uma ou mais condições específicas.

As equações são o próprio modelo matemático utilizado para criar o executável "riser.exe" que calcula os rendimentos de produtos na saída do reator. Portanto, em cada iteração do programa "validation", o programa "riser" é chamado como uma subrotina na solução do sistema de equações não lineares.

Pelas razões acima, o tempo de execução do programa "validation" é certamente maior. O usuário deverá ter paciência de esperar o término de todas as iterações necessárias para a obtenção do conjunto de constantes do modelo matemático, i.e., a solução do sistema. O tempo computacional médio para obtenção das constantes de ajuste através do programa "validation" nos testes realizados durante a criação do programa em um computador Pentium III com 1 Gb de clock foi de aproximadamente 3 horas. Ao final da simulação uma mensagem será enviada para tela (no sistema Linux somente se o programa não estiver rodando em background) com um resumo das iterações e resíduos da simulação.

PASSO 6:

Para deixar a simulação rodando em background (apenas no sistema Linux) faça:

- I) digite simultaneamente as teclas "control + Z";
- II) digite "bg 1";
- III) teclar "enter".

PASSO 7: RESULTADOS

As constantes ajustadas para o caso em análise serão encontradas no arquivo const.txt, que se encontra no diretório raiz do programa principal.

PASSO 8: RECONFIGURAÇÃO

Para realizar simulações para a nova carga de VGO, basta executar novamente o programa "riser". As constantes de ajuste calculadas com a validação (programa validation) foram armazenadas no arquivo const.txt situado no diretório raiz do programa, o qual é lido sempre que o programa *riser* é executado. Não é preciso recompilar o programa para utilizar as novas constantes calculadas. É importante notar que o programa *riser* SEMPRE irá utilizar as constantes colocadas no arquivo const.txt, desta forma para cada tipo de carga a ser analisada, basta colocar as constantes de ajuste previamente calculadas pelo programa validation.

Após o término da execução do programa "validation", o usuário deverá reeditar o

arquivo input/input.txt para operar no modo iterativo novamente, a fim de realizar novas simulações com o programa "riser". Para tanto o valor do "flag" ("iterative mode"), situado na linha 7 deve ser alterado para "1", como estava originalmente.

Após esta alteração, quando o usuário desejar executar o programa "riser" novamente, ocorrerá a execução no modo iterativo. O usuário deverá, então, escolher o item (3) "to edit the solver setting file" e reabilitar nas linhas 7 e 8 os "flags" de impressão na tela, ou seja, nestas linhas deve ser recolocado "1" (*on*) ao invés de "0" (*off*). Após esse procedimento, o usuário deverá fechar o arquivo "solver setting file" e continuar a execução do programa "riser".

APLICATIVOS AUXILIARES

I) wgnuplot (version 3.8)

- aplicativo gráfico para o sistema Windows. Está inclusa a versão já compilada.

II) gnuplot (version 3.8)

- aplicativo gráfico para o sistema Linux. É necessário compilar este aplicativo. O arquivo gnuplot-3.8j.0.tar.gz, traz o código fonte e as informações necessárias para compilar o programa.

III) gnu

- aplicativo que irá gerar a interface gráfica no sistema Windows. Está inclusa a versão já compilada.

IV) gnuI

- aplicativo utilizado para gerar a interface gráfica no sistema Linux. Ver dicas de compilação abaixo, no item CUIDADOS DE COMPILAÇÃO.

- pode ser utilizado o aplicativo graph ao invés deste.

VI) graph

- aplicativo utilizado para gerar a interface gráfica no sistema Linux. Ver dicas de compilação abaixo, no item CUIDADOS DE COMPILAÇÃO.

- pode ser utilizado o aplicativo gnuI (*default*) ao invés deste.

VII) grid

- aplicativo que irá gerar a malha. Ver dicas de compilação abaixo, no item CUIDADOS DE COMPILAÇÃO.

CUIDADOS DE COMPILAÇÃO

I) Para compilar o aplicativo *riser*

Deve ser compilado apenas em duas situações:

- a) se o executável que está incluído junto com o programa não funcionar;
- b) se o usuário desejar modificar os arquivos fontes do programa *riser* e criar um novo executável. O procedimento a ser seguido é o seguinte:

No sistema Windows:

- compilador: Microsoft fortran power station 4.0
- para compilar direto do "prompt" do DOS (ou seja, sem a criação de um workspace), digite dentro do diretório FCC-2-D:

```
> nmake -f Wmakefile
```

- para criar um *workspace* é necessário incluir, além dos arquivos *.f90 situados dentro do diretório base, também os arquivos *.f90 situado no diretório "solver".

No sistema Linux:

- compilador: Intel Fortran Compiler 7.0¹
- para compilar basta digitar em uma janela "shell" ("xterm"), dentro do diretório FCC-2-D:

```
> make
```

II) Para compilar o aplicativo "validation"

Deve ser compilado apenas em duas situações:

- a) se o executável "validation" (no sistema Linux) ou "validation.exe" (no sistema Windows) que está incluído junto com o programa dentro do diretório raiz não funcionar;
- b) se o usuário desejar modificar os arquivos fontes do programa "validation" e criar um novo executável. O procedimento a ser seguido é o seguinte:

Entrar no diretório "validation.dir" que se encontra dentro da raiz do programa principal

No sistema Windows:

¹ O compilador Intel Fortran 7.0 é grátis e está disponível para download na página da Intel (<http://www.intel.com/software/products/compilers/flin/noncom.htm>).

- compilador: Microsoft Fortran Power Station 4.0
- para compilar direto do *prompt* do DOS (ou seja, sem a criação de um workspace), digite:

```
> nmake -f Wmakefile
```

- para criar um *workspace* é necessário incluir, além dos arquivos *.f90 situados dentro do diretório validation.dir/, também os arquivos *.f90 situado no diretório validation.dir/solver.

No sistema Linux:

- compilador: Intel Fortran Compiler 7.0
 - para compilar basta digitar em uma janela "shell" ("xterm")
- ```
> make
```

### III) Para compilar o aplicativo grid

Normalmente não deverá ser compilado. Este arquivo deverá ser compilado apenas se o executável "grid" (no sistema Linux) ou o executável "grid.exe" (no sistema Windows), ambos localizados dentro do diretório grid/ não funcionarem. O procedimento a ser seguido é o seguinte:

Entrar no diretório "grid" que se encontra dentro da raiz do programa principal.

No sistema Windows:

- compilador: Microsoft fortran power station 4.0
- para compilar direto do prompt do DOS (ou seja, sem a criação de um workspace), digite:

```
> nmake -f grid.f90
```

```
> mova o arquivo criado (grid.exe) para o diretório input/.
```

- para criar um *workspace* é necessário incluir apenas o arquivo grid.f90 situado dentro do diretório grid/.

No sistema Linux:

- compilador: Intel Fortran Compiler 7.0
  - para compilar basta digitar em uma janela "shell" ("xterm")
- ```
> make -f grid.f90
```
- ```
> renomear o arquivo criado (a.out) para grid
```
- ```
> mover o arquivo criado (grid) para o diretório input/.
```

IV) Para compilar o aplicativo gnuI (sistema Linux) ou gnu.exe (sistema Windows)

Normalmente não deverá ser compilado. Este arquivo deverá ser compilado apenas se o executável gnuI (no sistema Linux) ou o executável gnu.exe (no sistema Windows), ambos

localizados dentro do diretório raiz, não funcionarem. O procedimento a ser seguido é o seguinte:

No sistema Windows

- para compilar direto do prompt do DOS (ou seja, sem a criação de um workspace), digite:

> nmake -f Wmakefile

> mova o arquivo criado (gnu.exe) para o diretório raiz.

- para criar um workspace é necessário incluir todos os arquivos *.f90 situados dentro do diretório gnu2.0/.

No sistema Linux

- compilador: Microsoft Fortran Power Station 4.0

- entrar no diretório gnu2. 0

- para compilar basta digitar em uma janela "shell" ("xterm")

> make

> mova o arquivo criado (gnuI) para o diretório raiz

V) Para compilar o aplicativo Graph

Normalmente não deverá ser compilado. Este arquivo deverá ser compilado apenas se o executável graph localizado dentro do diretório raiz não funcionar. O procedimento a ser seguido é o seguinte:

No sistema Windows:

- não existe uma versão deste aplicativo para o sistema Windows.

No sistema Linux:

- compilador: Intel Fortran Compiler 7.0

- entrar no diretório Grafic

- para compilar basta digitar em uma janela "shell" ("xterm")

> make

> mova o arquivo criado (graph) para o diretório raiz

ANEXO 4 Configurações gerais das simulações realizadas com o CFX.

LIBRARY :

CEL :

EXPRESSIONS :

$$k12 = ??? [m^6 kmol^{-1} kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k13 = ??? [m^6 kmol^{-1} kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k14 = ??? [m^6 kmol^{-1} kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k15 = ??? [m^6 kmol^{-1} kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k16 = ??? [m^6 kmol^{-1} kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k23 = ??? [m^3 kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k24 = ??? [m^3 kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k25 = ??? [m^3 kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k26 = ??? [m^3 kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k34 = ??? [m^3 kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k35 = ??? [m^3 kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k36 = ??? [m^3 kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k45 = ??? [m^3 kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k46 = ??? [m^3 kg^{-1} s^{-1}]$$

$$k56 = ??? [m^3 kg^{-1} s^{-1}]$$

$$E12 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E13 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E14 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E15 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E16 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E23 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E24 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E25 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E26 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E34 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E35 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E36 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E45 = ??? [kJ kmol^{-1}]$$

$$E46 = ??? \text{ [kJ kmol}^{-1} \text{]}$$

$$E56 = ??? \text{ [kJ kmol}^{-1} \text{]}$$

$$\text{aux ad} = 0.001 \text{ []}$$

$$\text{kad vgo} = ??? \text{ [m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{]}$$

$$\text{kad lco} = ??? \text{ [m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{]}$$

$$\text{kad gsl} = ??? \text{ [m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{]}$$

$$\text{kad coke} = ??? \text{ [m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{]}$$

$$\text{kad GLP} = ??? \text{ [m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{]}$$

$$\text{kad GC} = ??? \text{ [m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{]}$$

$$E_{\text{ad vgo}} = ??? \text{ [kJ kmol}^{-1} \text{]}$$

$$E_{\text{ad lco}} = ??? \text{ [kJ kmol}^{-1} \text{]}$$

$$E_{\text{ad gsl}} = ??? \text{ [kJ kmol}^{-1} \text{]}$$

$$E_{\text{ad coke}} = 0. \text{ [kJ kmol}^{-1} \text{]}$$

$$E_{\text{ad GLP}} = ??? \text{ [kJ kmol}^{-1} \text{]}$$

$$E_{\text{ad GC}} = ??? \text{ [kJ kmol}^{-1} \text{]}$$

$$\text{Kr12} = 2.994 * k_{12} * \exp(-E_{12}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr13} = 5.084 * k_{13} * \exp(-E_{13}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr14} = 14.349 * k_{14} * \exp(-E_{14}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr15} = 5.189 * k_{15} * \exp(-E_{15}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr16} = 5.854 * k_{16} * \exp(-E_{16}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr23} = k_{23} * \exp(-E_{23}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr24} = k_{24} * \exp(-E_{24}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr25} = k_{25} * \exp(-E_{25}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr26} = k_{26} * \exp(-E_{26}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr34} = k_{34} * \exp(-E_{34}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr35} = k_{35} * \exp(-E_{35}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr36} = k_{36} * \exp(-E_{36}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr45} = k_{45} * \exp(-E_{45}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr46} = k_{46} * \exp(-E_{46}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr56} = k_{56} * \exp(-E_{56}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr ad vgo} = \text{aux ad} * \text{kad vgo} * \exp(-E_{\text{ad vgo}}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr ad lco} = \text{aux ad} * \text{kad lco} * \exp(-E_{\text{ad lco}}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr ad gsl} = \text{aux ad} * \text{kad gsl} * \exp(-E_{\text{ad gsl}}/R/\text{catalyst.T})$$

$$\text{Kr ad coke} = \text{aux ad} * \text{kad coke} * \exp(-E_{\text{ad coke}}/R/\text{catalyst.T})$$

```

Kr ad GLP = aux ad*kad GLP*exp(-Ead GLP/R/catalyst.T)
Kr ad GC = aux ad*kad GC*exp(-Ead GC/R/catalyst.T)
Cvgo = catalyst.vf/gasoil.vf*catalyst.density*Kr ad vgo *gasoil.vgo.mconc/gasoil.mw
Clco = catalyst.vf/gasoil.vf*catalyst.density*Kr ad lco*gasoil.lco.mconc/gasoil.lco.mw
Cgsl = catalyst.vf/gasoil.vf*catalyst.density*Kr ad gsl*gasoil.gsl.mconc/gasoil.gsl.mw
CGLP = catalyst.vf/gasoil.vf*catalyst.density*Kr ad GLP*gasoil.GLP.mconc/gasoil.GLP.mw
CGC = catalyst.vf/gasoil.vf*catalyst.density*Kr ad GC*gasoil.GC.mconc/gasoil.GC.mw
Ccoke = catalyst.vf/gasoil.vf*catalyst.density*Kr ad coke*gasoil.coke.mconc/gasoil.coke.mw
R12vgo = gasoil.vgo.mw*Kr12*Cvgo^2
R13vgo = gasoil.vgo.mw*Kr13*Cvgo^2
R14vgo = gasoil.vgo.mw*Kr14*Cvgo^2
R15vgo = gasoil.vgo.mw*Kr15*Cvgo^2
R16vgo = gasoil.vgo.mw*Kr16*Cvgo^2
R23lco = gasoil.lco.mw*Kr23*Clco
R24lco = gasoil.lco.mw*Kr24*Clco
R25lco = gasoil.lco.mw*Kr25*Clco
R26lco = gasoil.lco.mw*Kr26*Clco
R34gsl = gasoil.gsl.mw*Kr34*Cgsl
R35gsl = gasoil.gsl.mw*Kr35*Cgsl
R36gsl = gasoil.gsl.mw*Kr36*Cgsl
R45GLP = gasoil.GLP.mw*Kr45*CGLP
R46GLP = gasoil.GLP.mw*Kr46*CGLP
R56GC = gasoil.GC.mw*Kr56*CGC
fi = gasoil.vgo.vf*gasoil.coke.mconc/(catalyst.vf*catalyst.density)
aux = catalyst.vf*catalyst.density
dHcoke = 3561.292 [ J/kg ]
CdH = 4.1868 [ J/kg ]
Xvgo = 100*(1 - gasoil.vgo.mf - gasoil.lco.mf)
dH = 0.687*CdH*(???*Xvgo^5 - ???*Xvgo^4 + ???*Xvgo^3 - ???*Xvgo^2 + ???*Xvgo -
???)
Rvgo = -aux*(Kr12+Kr13+Kr14+Kr15+Kr16)*gasoil.mw*Cvgo^2
Rcoke = aux*(R15vgo+R25lco+R35gsl+R45GLP+R56GC)
END
END

```

MATERIAL : catalyst

Option = Pure Substance

PROPERTIES :

Option = General Fluid

Density = 1.45E3 [kg m⁻³]

Dynamic Viscosity = 1.725E-5 [kg m⁻¹ s⁻¹]

Specific Heat Capacity = 1.9E3 [J kg⁻¹ K⁻¹]

Thermal Conductivity = 5.5E-2 [W m⁻¹ K⁻¹]

END

END

MATERIAL : vgo

Option = Pure Substance

PROPERTIES :

Option = Ideal Gas

Molar Mass = 4.228E2 [kg kmol⁻¹]

Dynamic Viscosity = 1.4E-5 [kg m⁻¹ s⁻¹]

Specific Heat Capacity = 2.5E3 [J kg⁻¹ K⁻¹]

Thermal Conductivity = 5.5E-2 [W m⁻¹ K⁻¹]

END

END

MATERIAL : lco

Option = Pure Substance

PROPERTIES :

Option = Ideal Gas

Molar Mass = 2.545E2 [kg kmol⁻¹]

Dynamic Viscosity = 1.4E-5 [kg m⁻¹ s⁻¹]

Specific Heat Capacity = 2.5E3 [J kg⁻¹ K⁻¹]

Thermal Conductivity = 5.5E-2 [W m⁻¹ K⁻¹]

END

END

MATERIAL : gsl

Option = Pure Substance

PROPERTIES :

Option = Ideal Gas

Molar Mass = 1.142E2 [kg kmol⁻¹]
Dynamic Viscosity = 1.4E-5 [kg m⁻¹ s⁻¹]
Specific Heat Capacity = 2.5E3 [J kg⁻¹ K⁻¹]
Thermal Conductivity = 5.5E-2 [W m⁻¹ K⁻¹]

END

END

MATERIAL : GLP

Option = Pure Substance

PROPERTIES :

Option = Ideal Gas
Molar Mass = 4.41E1 [kg kmol⁻¹]
Dynamic Viscosity = 1.4E-5 [kg m⁻¹ s⁻¹]
Specific Heat Capacity = 2.5E3 [J kg⁻¹ K⁻¹]
Thermal Conductivity = 5.5E-2 [W m⁻¹ K⁻¹]

END

END

MATERIAL : GC

Option = Pure Substance

PROPERTIES :

Option = Ideal Gas
Molar Mass = 1.604E1 [kg kmol⁻¹]
Dynamic Viscosity = 1.4E-5 [kg m⁻¹ s⁻¹]
Specific Heat Capacity = 2.5E3 [J kg⁻¹ K⁻¹]
Thermal Conductivity = 5.5E-2 [W m⁻¹ K⁻¹]

END

END

MATERIAL : coke

Option = Pure Substance

PROPERTIES :

Option = Ideal Gas
Molar Mass = 1.5E3 [kg kmol⁻¹]
Dynamic Viscosity = 1.4E-5 [kg m⁻¹ s⁻¹]
Specific Heat Capacity = 2.5E3 [J kg⁻¹ K⁻¹]
Thermal Conductivity = 5.5E-2 [W m⁻¹ K⁻¹]

```
END
END
MATERIAL : gasoil
  Option = Variable Composition Mixture
  Materials List = vgo, lco, gsl, GLP, GC, coke
END
END
EXECUTION CONTROL :
PARTITIONER STEP CONTROL :
  Runtime Priority = Standard
PARTITIONING TYPE :
  MeTiS Type = k-way
  Option = MeTiS
END
END
RUN DEFINITION :
  Definition File = riser_d005.def
  Initial Values File = /home/souza/CFX/riser-six/d0.05/riser_d005.res
  Run Mode = Full
END
SOLVER STEP CONTROL :
  Runtime Priority = Standard
EXECUTABLE SELECTION :
  Double Precision = Off
  Use 64 Bit = Off
END
PARALLEL ENVIRONMENT :
  Option = Serial
  Parallel Mode = PVM
END
END
END
FLOW :
SOLUTION UNITS :
```

Mass Units = [kg]
Length Units = [m]
Time Units = [s]
Temperature Units = [K]
Angle Units = [rad]
Solid Angle Units = [sr]
END
SIMULATION TYPE :
Option = Steady State
END
DOMAIN : riser
Location = riser
Coord Frame = Coord 0
Fluids List = catalyst, gasoil
DOMAIN MODELS :
DOMAIN MOTION :
Option = Stationary
END
BUOYANCY MODEL :
Option = Non Buoyant
END
REFERENCE PRESSURE :
Reference Pressure = 1.0133E5 [Pa]
END
END
FLUID MODELS :
TURBULENT WALL FUNCTIONS :
Option = Scalable
END
HEAT TRANSFER MODEL :
Option = Thermal Energy
END
THERMAL RADIATION MODEL :
Option = None

END

END

FLUID : catalyst

FLUID MODELS :

TURBULENCE MODEL :

Option = Laminar

END

MORPHOLOGY :

Option = Dispersed Solid

Mean Diameter = 8.E-5 [m]

END

END

END

FLUID : gasoil

FLUID MODELS :

TURBULENCE MODEL :

Option = k epsilon

END

COMPONENT : vgo

Option = Transport Equation

END

COMPONENT : lco

Option = Transport Equation

END

COMPONENT : gsl

Option = Transport Equation

END

COMPONENT : GLP

Option = Transport Equation

END

COMPONENT : GC

Option = Transport Equation

END

COMPONENT : coke

```
    Option = Constraint
END
MORPHOLOGY :
    Option = Continuous Fluid
END
END
END
MULTIFLUID MODELS :
    Option = Interfluid Transfer
END
FLUID PAIR : gasoil | catalyst
INTERFLUID TRANSFER MODEL :
    Option = Particle Model
END
INTERFLUID HEAT TRANSFER :
    Option = Hughmark
END
MOMENTUM TRANSFER :
    DRAG FORCE :
        Option = Schiller Naumann
    END
END
END
SUBDOMAIN : reaction
    Location = reaction
    Coord Frame = Coord 0
    FLUID : catalyst
    SOURCES :
        EQUATION SOURCE : energy
            Option = Source
            Source = dH*Rvgo + dHcoke*Rcoke
        END
    MOMENTUM SOURCE :
        Momentum Source X Component = 0.00 [kg m^-2 s^-2]
```

```

Momentum Source Y Component = 0.00 [kg m^-2 s^-2]
Momentum Source Z Component = -(catalyst.density - gasoil.density)*catalyst.vf*g
END
END
END
FLUID : gasoil
SOURCES :
MOMENTUM SOURCE :
Momentum Source X Component = 0.00 [kg m^-2 s^-2]
Momentum Source Y Component = 0.00 [kg m^-2 s^-2]
Momentum Source Z Component = -gasoil.density*g
END
EQUATION SOURCE : vgo.mf
Option = Source
Source = -aux*(Kr12+Kr13+Kr14+Kr15+Kr16)*vgo.mw*Cvgo^2
END
EQUATION SOURCE : lco.mf
Option = Source
Source = aux*(R12vgo - (Kr23+Kr24+Kr25+Kr26)*lco.mw*Clco)
END
EQUATION SOURCE : gsl.mf
Option = Source
Source = aux*(R13vgo+R23lco - (Kr34+Kr35+Kr36)*gsl.mw*Cgsl)
END
EQUATION SOURCE : GLP.mf
Option = Source
Source = aux*(R14vgo+R24lco+R34gsl - (Kr45+Kr46)*GLP.mw*CGLP)
END
EQUATION SOURCE : GC.mf
Option = Source
Source = aux*(R15vgo+R25lco+R35gsl+R45GLP - Kr56*GC.mw*CGC)
END
END
END
END

```

```
END
BOUNDARY : bottom
  Boundary Type = INLET
  Location = bottom
  Coord Frame = Coord 0
BOUNDARY CONDITIONS :
  FLOW REGIME :
    Option = Subsonic
  END
  MASS AND MOMENTUM :
    Option = Fluid Velocity
  END
END
FLUID : catalyst
  BOUNDARY CONDITIONS :
    VELOCITY :
      Option = Mass Flow Rate
      Mass Flow Rate = 4.3E-1 [kg s^-1]
    END
    FLOW DIRECTION :
      Option = Normal to Boundary Condition
    END
    HEAT TRANSFER :
      Option = Static Temperature
      Static Temperature = 6.8E2 [C]
    END
    VOLUME FRACTION :
      Option = Value
      Volume Fraction = 4.2E-2
    END
  END
END
FLUID : gasoil
  BOUNDARY CONDITIONS :
```

VELOCITY :

Option = Mass Flow Rate

Mass Flow Rate = 4.7E-2 [kg s⁻¹]

END

FLOW DIRECTION :

Option = Normal to Boundary Condition

END

TURBULENCE :

Option = Intensity and Eddy Viscosity Ratio

Fractional Intensity = 1.E-2

Eddy Viscosity Ratio = 1.

END

HEAT TRANSFER :

Option = Static Temperature

Static Temperature = 2.2E2 [C]

END

VOLUME FRACTION :

Option = Value

Volume Fraction = 9.58E-1

END

COMPONENT : vgo

Option = Mass Fraction

Mass Fraction = 1.

END

COMPONENT : lco

Option = Mass Fraction

Mass Fraction = 0.00

END

COMPONENT : gsl

Option = Mass Fraction

Mass Fraction = 0.00

END

COMPONENT : GLP

Option = Mass Fraction

```
    Mass Fraction = 0.00
  END
  COMPONENT : GC
    Option = Mass Fraction
    Mass Fraction = 0.00
  END
END
END
END
BOUNDARY : top
  Boundary Type = OUTLET
  Location = top
  Coord Frame = Coord 0
  BOUNDARY CONDITIONS :
    FLOW REGIME :
      Option = Subsonic
    END
    MASS AND MOMENTUM :
      Option = Static Pressure
      Relative Pressure = 0.00 [Pa]
    END
  END
END
BOUNDARY : Default
  Boundary Type = WALL
  Location = Default
  Coord Frame = Coord 0
  BOUNDARY CONDITIONS :
    WALL ROUGHNESS :
      Option = Smooth Wall
    END
  END
FLUID : catalyst
  BOUNDARY CONDITIONS :
```

```
WALL INFLUENCE ON FLOW :  
  Option = No Slip  
END  
HEAT TRANSFER :  
  Option = Adiabatic  
END  
END  
END  
FLUID : gasoil  
BOUNDARY CONDITIONS :  
  WALL INFLUENCE ON FLOW :  
    Option = No Slip  
  END  
  HEAT TRANSFER :  
    Option = Adiabatic  
  END  
END  
END  
END  
INITIALISATION :  
  Option = Automatic  
END  
END  
SOLVER CONTROL :  
  CONVERGENCE CONTROL :  
    Maximum Number of Iterations = 200  
    Timescale Control = Auto Timescale  
  END  
  CONVERGENCE CRITERIA :  
    Residual Type = RMS  
    Residual Target = 1.E-4  
  END  
ADVECTION SCHEME :  
  Option = Upwind
```

END

DYNAMIC MODEL CONTROL :

Global Dynamic Model Control = Yes

END

END

END

COMMAND FILE :

Version = 5.5.1

END

ANEXO 5 Perda de carga e transferência de calor em uma superfície inclinada com movimento relativo ao fluxo de ar e sujeito ao efeito de empuxo

A transferência de calor de uma superfície com movimento relativo a uma placa estacionária ou em movimento ocorrem em muitos processos de conformação como laminação a quente, extrusão, embutimento e secagem. Neste estudo, foi realizada uma análise para determinar o transporte convectivo ocorrendo entre o ar e uma placa contínua que se move a favor ou contra um escoamento livre e na presença da ação da gravidade. O escoamento do ar é assumido como laminar e modelado através de um equacionamento bidimensional (2-D) que inclui as equações de conservação da quantidade de movimento e massa na sua forma completa. Estas equações foram resolvidas numericamente através do método de elementos finitos. Foram feitas previsões para os coeficientes de atrito e transferência de calor para diferentes configurações em função da posição da superfície móvel em relação ao fluxo de ar. Os resultados numéricos do presente trabalho para o escoamento ajudado e oposto em uma placa vertical foram validados através da comparação direta com resultados previamente publicados. Novos resultados são apresentados para superfícies inclinadas. Os resultados são então correlacionados para uma larga faixa de valores de ângulos de inclinação e velocidade relativa da placa.

Modelo matemático

Considere uma superfície (placa) inclinada sólida a temperatura T_w saindo de uma fenda a uma velocidade constante u_w e sendo enrolada em um cilindro. Podem ocorrer quatro configurações diferentes dependendo da inclinação da placa (escoamento ajudado ou oposto) e a razão entre a velocidade da placa e do escoamento (positivo ou negativo), como mostrado na Fig. 1a. Um escoamento induzido pelo empuxo pode ajudar ou se opor ao escoamento forçado, contudo apenas os casos de escoamento ajudado podem ser modelados apropriadamente com a hipótese de camada limite. As situações de escoamento oposto ($\alpha < 0$ na Fig. 1a) devem ser tratadas com uma formulação completa das equações de conservação, isto é, sem a aproximação de camada limite.

Um sistema de coordenadas cartesianas (x,y) é fixado na placa sobre a fenda ou sobre o cilindro. O vetor da aceleração da gravidade é fixado na posição vertical e apontando para baixo. A inclinação da placa com relação a horizontal é definida por um ângulo α que varia de -90° até

90°, como mostrado na Fig. 1a. Desta forma, todas as configurações possíveis do escoamento forçado sobre a placa são abrangidas por esta análise. O parâmetro adimensional λ representa a razão entre a velocidade da placa, u_w , e a velocidade do escoamento livre, u_∞ , isto é,

$$\lambda = \frac{u_w}{u_\infty} \quad (22)$$

Para caracterizar a maioria dos processos é assumido que a placa em movimento está a uma temperatura uniforme, mais alta do que a temperatura ambiente, ou seja, $T_w > T_\infty$. Desta forma, quatro configurações diferentes do escoamento são descritas na Fig. 1.

(a) As velocidades do fluxo de ar e da placa têm o mesmo sinal

1) $\lambda > 0$ e $\alpha > 0$; escoamento ajudado;

2) $\lambda > 0$ e $\alpha < 0$; escoamento oposto;

(b) As velocidades do fluxo de ar e da placa têm sinais opostos

3) $\lambda < 0$ e $\alpha > 0$; escoamento ajudado;

4) $\lambda < 0$ e $\alpha < 0$; escoamento oposto;

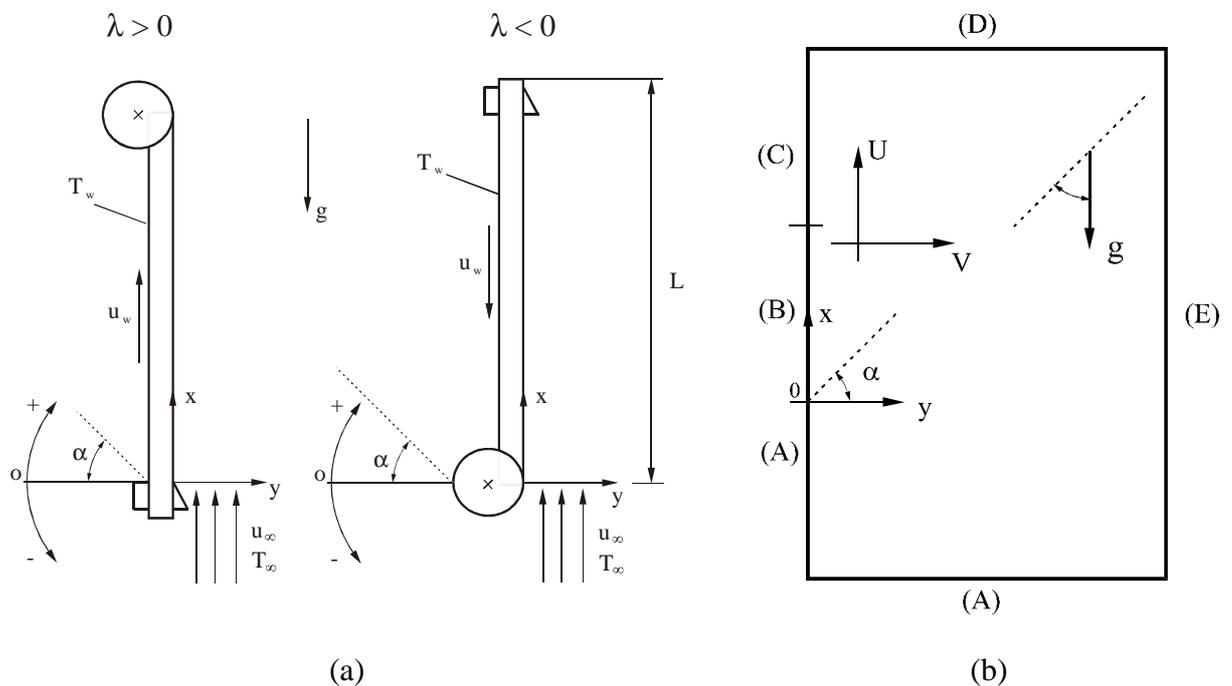


Fig. 1 – Esquema do problema (a) e domínio computacional (b)

O tratamento utiliza as equações de conservação na forma bidimensional para formular o problema, embora um conjunto simplificado de equações (com base na hipótese de camada limite) possa ser utilizado para o caso de escoamento ajudado. Contudo, um equacionamento

completo se faz necessário para que possa ser obtida uma solução apropriada para o caso do escoamento oposto. Sobre a hipótese de escoamento laminar, propriedades constantes com dissipação viscosa desprezível e a aproximação de Boussinesq, as equações adimensionais de conservação, para $-90^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$, são escritas como:

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = 0 \quad (23)$$

$$U \frac{\partial V}{\partial X} + V \frac{\partial V}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial Y} + \frac{1}{\text{Re}_L} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \right) - \sin(\alpha) \xi_L \theta \quad (24)$$

$$U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial X} + \frac{1}{\text{Re}_L} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} \right) - \cos(\alpha) \xi_L \theta \quad (25)$$

$$U \frac{\partial \theta}{\partial X} + V \frac{\partial \theta}{\partial Y} = \frac{1}{\text{Pe}_L} \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2} \right) \quad (26)$$

onde as variáveis adimensionais são definidas como.

$$(X, Y) = \frac{(x, y)}{L}; \quad (U, V) = \frac{(u, v)}{u_\infty} \quad (27)$$

$$\theta = \frac{T - T_\infty}{T_w - T_\infty}; \quad P = \frac{p - \rho(g_x x + g_y y)}{\rho u_\infty^2} \quad (28)$$

onde L é o comprimento da placa, U e V as velocidade adimensionais nas direções x e y , respectivamente, $\text{Re}_L = u_\infty L / \nu$ e $\text{Pe}_L = u_\infty L / \alpha_T$ são os número de Reynolds e de Peclet baseados em L , respectivamente, $g_x = -|g| \sin(\alpha)$ e $g_y = -|g| \cos(\alpha)$ são as componentes do vetor aceleração da gravidade.

O efeito da relação entre a influência da convecção forçada e a convecção natural é descrito pela razão:

$$\xi_L = \frac{|g\beta(T_w - T_\infty)L^3 / \nu^2|}{(u_\infty L / \nu)^2} = \frac{|\text{Gr}_L|}{\text{Re}_L^2} \quad (29)$$

onde Gr_L é o número de Grashof baseado no comprimento L e ξ_L é o chamado número de Richardson baseado em L .

Na Eq. (24), quando $\alpha > 0$, $\text{sen}(\alpha) > 0$ e o termo de empuxo é negativo, isto é, a componente da gravidade na direção x é negativa, determinando desta forma o escoamento ajudado. Por outro lado, quando $\alpha < 0$, $\text{sen}(\alpha) < 0$ e o termo de empuxo é positivo, ou seja, a componente da gravidade na direção x é positiva, determinando um escoamento oposto ao fluxo de ar. Na Eq. (25), para $-90^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$, $\text{cos}(\alpha) > 0$, contudo o termo de empuxo é negativo, isto é, a componente da gravidade na direção y é sempre negativa.

Para completar a formulação matemática, na Fig. 1b é mostrado o domínio computacional e as condições de contorno apropriadas ao problema, que são:

$$(A) \quad U = 1; \quad V = 0; \quad \theta = 1 \quad (30)$$

$$(B) \quad U = \lambda; \quad V = 0; \quad \theta = 1 \quad (31)$$

$$(C) \quad \frac{\partial U}{\partial y} = \frac{\partial \theta}{\partial y} = 0; \quad V = 0 \quad (32)$$

$$(D) \quad \frac{\partial U}{\partial X} = \frac{\partial V}{\partial X} = \frac{\partial \theta}{\partial X} = 0 \quad (33)$$

$$(E) \quad \frac{\partial U}{\partial Y} = \frac{\partial V}{\partial Y} = \frac{\partial \theta}{\partial Y} = 0 \quad (34)$$

O problema consiste em resolver as Eqs. (23)-(26), para determinar os campos de velocidade e a temperatura no domínio computacional. Desta forma, o coeficiente local de atrito e o número de Nusselt local são computados para uma posição geral na superfície, x , de acordo com suas definições, como segue:

$$C_{f,x} = \frac{\tau_w}{\frac{1}{2}\rho u_\infty^2} = \frac{\mu \left[\frac{\partial u(x)}{\partial y} \right]_{y=0}}{\frac{1}{2}\rho u_\infty^2} = 2 \left[\frac{\partial U(X)}{\partial Y} \right]_{Y=0} \text{Re}_L^{-1} \quad (35)$$

$$\text{Nu}_x = \frac{hx}{k} = \frac{-k \left[\frac{\partial T(x)}{\partial y} \right]_{y=0}}{(T_w - T_\infty)} \frac{x}{k} = -X \left[\frac{\partial \theta(X)}{\partial Y} \right]_{Y=0} \quad (36)$$

O coeficiente médio de atrito é calculado através da obtenção da tensão de cisalhamento

média, $\bar{\tau}_w$, tal que $\bar{C}_f = \frac{\bar{\tau}_w}{\frac{1}{2}\rho u_\infty}$. O resultado final é dado por:

$$\frac{1}{2}\bar{C}_f \text{Re}_L^{1/2} = \int_0^1 \left[\frac{\partial U(X)}{\partial Y} \right]_{Y=0} dX \text{Re}_L^{-1/2} \quad (37)$$

Similarmente, o número de Nusselt médio sobre a parede é calculado através da obtenção do coeficiente médio de transferência de calor, \bar{h} , tal que $\bar{Nu} = \bar{h}L/k$. O resultado final é dado por

$$\bar{Nu} \text{Re}_L^{-1/2} = - \int_0^1 \left[\frac{\partial \theta(X)}{\partial Y} \right]_{Y=0} dX \text{Re}_L^{-1/2} \quad (38)$$

Resultados e discussões¹

Para o problema considerado neste trabalho [69], o modelo descrito na seção 0 permite a determinação numérica do coeficiente de atrito local, $C_{f,L}$, e o número de Nusselt local, que são definidos pelas Eqs. (35) e (36), respectivamente, os quais foram utilizados para validar os presentes resultados através da comparação direta com resultados anteriormente publicados na literatura. Por outro lado, para apresentar novos resultados para superfícies inclinadas sobre escoamento ajudado ou oposto ao fluxo de ar, o coeficiente de atrito médio na parede e o número de Nusselt, como definidos nas Eqs. (37) e (38), foram utilizados. Resultados numéricos foram obtidos para o ar ($Pr = 0.72$), $1 \leq \text{Re}_L \leq 1000$, $-90^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$, $-0.3 \leq \lambda \leq 0.3$ e $0 \leq \xi_L \leq 100$ (escoamento forçado, misto e convecção natural).

A apresentação dos resultados para placas inclinadas inicia-se com o caso de escoamento ajudado. Para uma razão entre as velocidades da placa e do fluxo de ar, $\lambda = 0.3$, é mostrado na Fig. 2a o efeito da variação do ângulo de inclinação, α , e o número de Reynolds no coeficiente de atrito médio na parede, \bar{C}_f . O efeito de α é desprezível na região de escoamento forçado, isto é, para valores pequenos de ξ_L , se tornando mais importante com o aumento de ξ_L quando o efeito de empuxo está presente, assim \bar{C}_f aumenta com o aumento de α . A explicação é dada em

¹ São apresentados apenas alguns poucos resultados obtidos, o trabalho completo deve ser verificado em Souza *et al.* [69]

função de que a componente de gravidade na direção da placa diminui com a diminuição de α . Um comportamento semelhante é observado com respeito ao número de Nusselt médio na parede, ou seja com o grupo $(\overline{\text{Nu}} \text{Re}_L^{-1/2})$, como mostrado na Fig. 2b. O efeito do ângulo de inclinação é mais pronunciado para valores altos de ξ_L , ou seja, para a região do escoamento misto, para a convecção natural onde $\overline{\text{Nu}}$ aumenta com o aumento de α , mostrando que a maior troca de calor ocorre com a configuração vertical, quando a componente da gravidade na direção da placa é máxima.

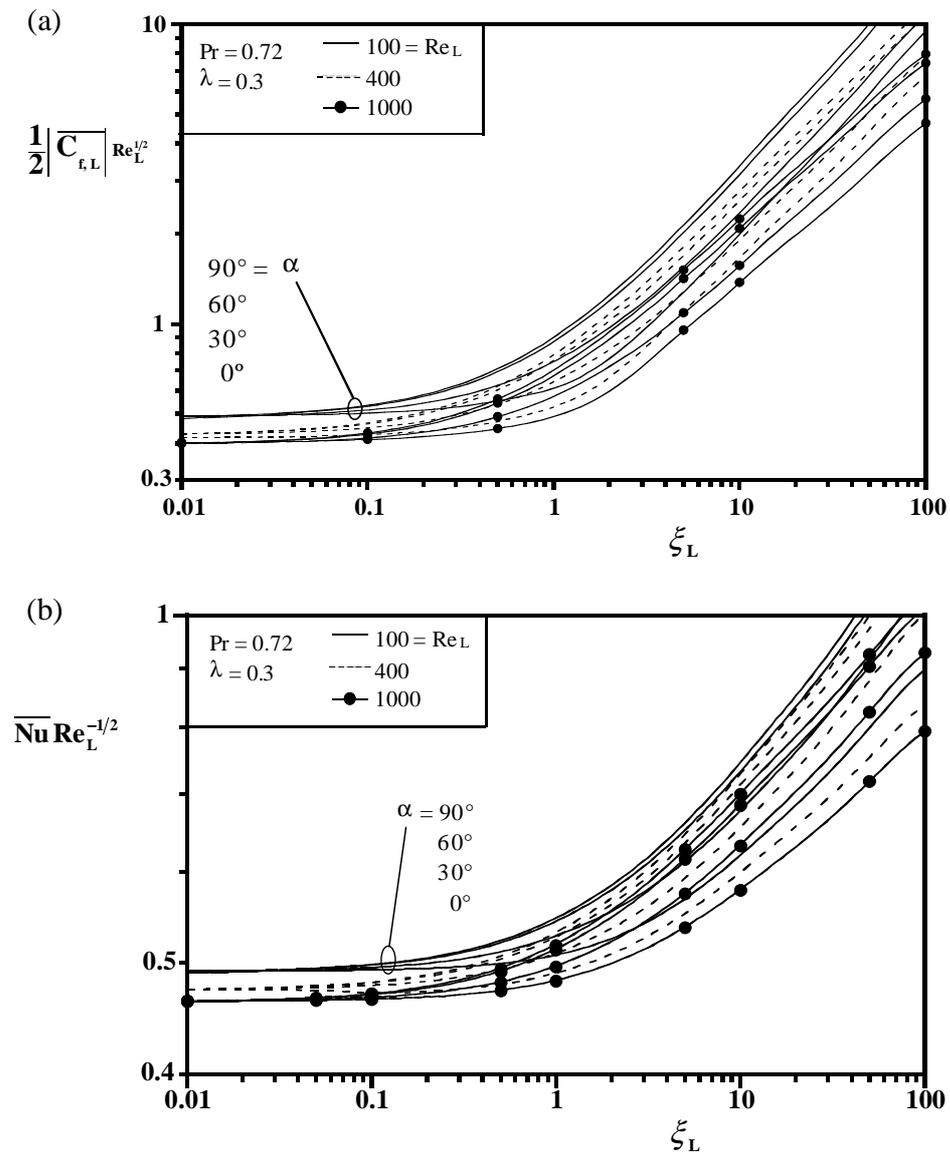


Fig. 2 – Efeito do escoamento forçado, Re_L , α e empuxo no coeficiente de atrito médio e número de Nusselt para o escoamento ajudado

Os resultados numéricos para o escoamento ajudado, com $\text{Pr} = 0.72$, $100 \leq \text{Re}_L \leq 1000$, $0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$, $-0.3 \leq \lambda \leq 0.3$ e $0 \leq \xi_L \leq 1000$ (escoamento forçado, misto e convecção natural) são

correlacionados com um erro de 5% pela expressão do tipo

$$F = \left\{ [c_0 + c_1(\lambda + 0.3) + c_2\lambda(\lambda + 0.3)]^n + b.d.a_1^n \xi_L^{(a_2.n.e)} \right\}^{1/n} \quad (39)$$

onde $F = F(\text{Re}_L, \lambda, \alpha, \xi_L)$ representa o grupo do coeficiente de atrito médio na parede $\left(\frac{1}{2}|\overline{C}_f|\text{Re}_L^{1/2}\right)$ ou o grupo do número de Nusselt médio $(\overline{\text{Nu}}\text{Re}_L^{-1/2})$, através da escolha correta dos coeficientes para a Eq. (39).

Para $F = \frac{1}{2}|\overline{C}_f|\text{Re}_L^{1/2}$ tem-se:

$$a_1 = -0.515\lambda + 0.829 \text{ e } a_2 = 0.09\lambda + 0.505;$$

$$b = 0.261\alpha + 0.599$$

$$c_0 = 0.513 + \frac{24.111}{\text{Re}_L}, \quad c_1 = (f_{12} - c_0)/0.3 \text{ e } c_2 = (f_{13} - 2f_{12} + c_0)/0.18;$$

$$d = 2.96 \times 10^{-7} \text{Re}_L^2 - 7.48 \times 10^{-4} \text{Re}_L + 1.452;$$

$$e = 2.03 \times 10^{-7} \text{Re}_L^2 - 5 \times 10^{-4} \text{Re}_L + 1.3;$$

$$f_{12} = 0.482 + \frac{15.889}{\text{Re}_L} \text{ e } f_{13} = 0.391 + \frac{10.111}{\text{Re}_L};$$

$$n = (0.357\alpha - 0.175)\xi_L + 2.$$

Para $F = \overline{\text{Nu}}\text{Re}_L^{-1/2}$ tem-se:

$$a_1 = 0.162\lambda + 0.469 \text{ e } a_2 = -0.07\lambda + 0.172;$$

$$b = 0.547\alpha + 0.15;$$

$$c_0 = 0.307 + \frac{5.889}{\text{Re}_L}, \quad c_1 = (f_{12} - c_0)/0.3 \text{ e } c_2 = (f_{13} - 2f_{12} + c_0)/0.18;$$

$$d = -7.4 \times 10^{-7} \text{Re}_L^2 + 7.037 \times 10^{-4} \text{Re}_L + 1.037;$$

$$e = 3.7 \times 10^{-7} \text{Re}_L^2 - 5.85 \times 10^{-4} \text{Re}_L + 1.215;$$

$$f_{12} = 0.391 + \frac{3.778}{\text{Re}_L} \text{ e } f_{13} = 0.46 + \frac{3.222}{\text{Re}_L};$$

$$n = 7.013$$

A Fig. 3 mostra resultados para o coeficiente de atrito e para a transferência de calor para uma placa estacionária, $\lambda = 0$.

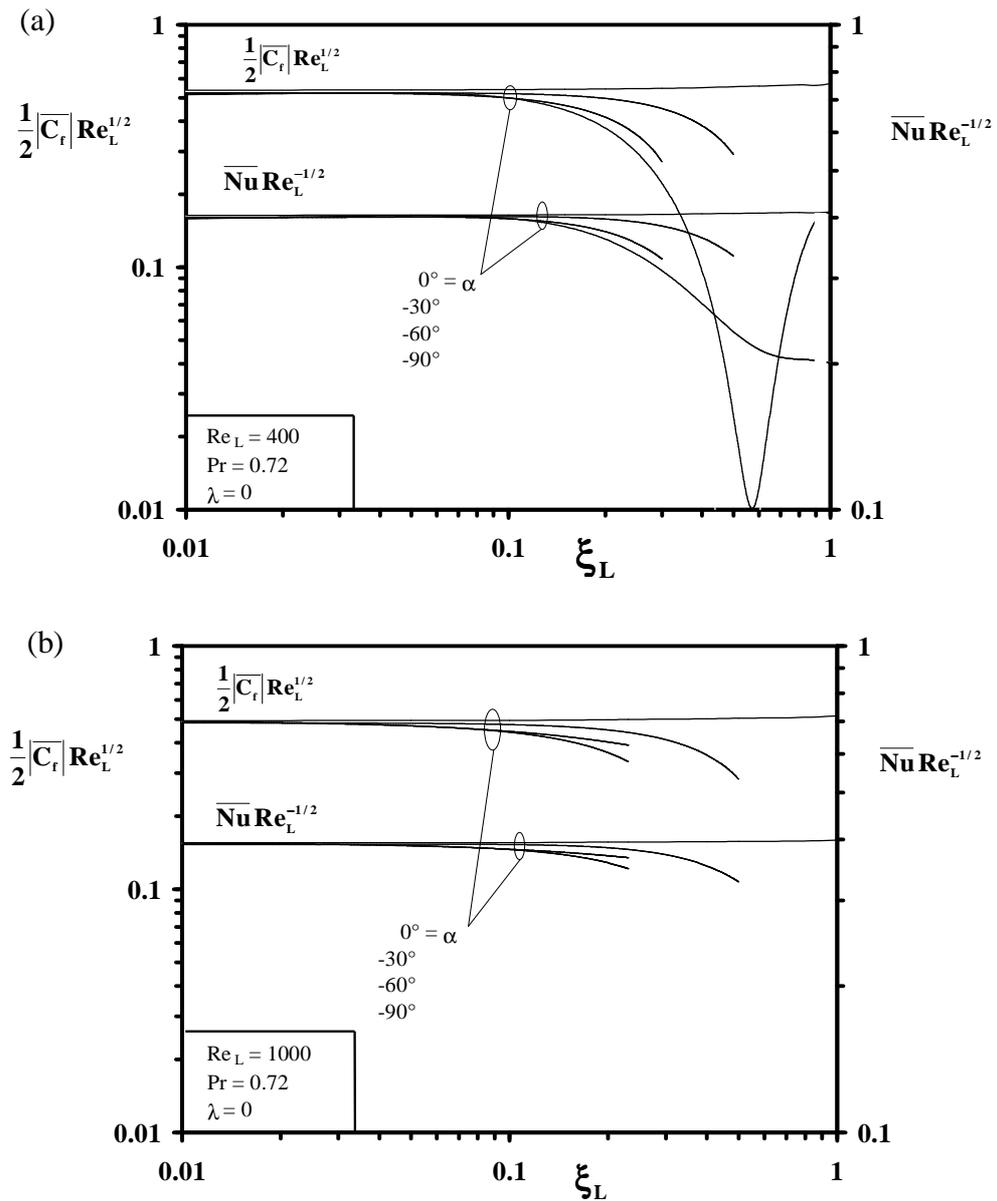


Fig. 3 – Efeito do ângulo de inclinação e do empuxo no coeficiente de atrito e na transferência de calor para o caso de escoamento oposto ($Re_L = 400$)

O efeito da variação do número de Reynolds é investigado através da comparação direta entre as duas figuras (Fig. 3a para $Re_L = 400$ e Fig. 3b para $Re_L = 1000$). Os resultados são qualitativamente similares, com pequenas diferenças quantitativas, mostrando que os grupos $\left(\frac{1}{2}|\overline{C}_f|Re_L^{1/2}\right)$ e $\left(\overline{Nu}Re_L^{-1/2}\right)$ são suficientes para qualificar o escoamento na região do gráfico onde ξ_L é pequeno, ou seja, a região onde a convecção forçada domina o escoamento. Como esperado, $\left(\frac{1}{2}|\overline{C}_f|Re_L^{1/2}\right)$ e $\left(\overline{Nu}Re_L^{-1/2}\right)$ diminuem com o aumento de ξ_L , uma vez que o

escoamento induzido pelo empuxo se opõem ao escoamento forçado. Ambos o atrito e a transferência de calor diminuem do limite onde a placa é horizontal ($\alpha = 0^\circ$) até quando a placa torna-se vertical ($\alpha = -90^\circ$) e onde a componente da gravidade na direção da placa é máximo, ou seja, o efeito do empuxo contrário ao escoamento forçado (escoamento oposto) é máximo. Na Fig. 3a foi possível alcançar um valor de $\xi_L \cong 0.57$ onde o fator de atrito sobre a placa muda de sinal, isto é, $\partial u/\partial y$ se torna negativo.

Conclusões

Neste estudo, foi realizada uma análise para determinar o transporte convectivo ocorrendo entre um fluxo de ar e uma superfície inclinada continua que se move a favor ou se opondo ao escoamento (escoamento ajudado e oposto, respectivamente). Foram obtidas soluções numéricas para o escoamento e para a transferência de calor através da solução das equações de conservação na sua forma completa (2-D) através do método de elementos finitos. Uma revisão bibliográfica mostra que soluções para o escoamento e a transferência de calor que envolva todas as configurações possíveis de escoamento ajudado ou oposto sobre superfícies inclinadas em movimento não estão disponíveis.

A principal contribuição do presente trabalho é que este concentra sua atenção em correlacionar os resultados numéricos obtidos, de tal forma a possibilitar sua futura utilização em aplicações industriais. Os resultados adimensionais obtidos para o coeficiente de atrito e o número de Reynolds podem ser extensivamente aplicados desde que os parâmetros físicos e operacionais do processo em análise sejam conhecidos.

Dentro do contexto desta tese, a experiência adquirida no tratamento deste problema numericamente com o método de elementos finitos foi utilizado numa primeira modelagem do escoamento fluido no *riser*. Os resultados do campo de velocidades no interior do *riser* com a metodologia proposta nesta tese, i. e., com o método de diferenças finitas, foram validados pela comparação direta com resultados obtidos com o método de elementos finitos. Os detalhes dessa comparação são descrito no capítulo 8 desta tese.

BIOGRAFIA

Jeferson Avila Souza nasceu em Rio Grande, RS, Brasil, em 26 de Maio de 1974, filho de Aury Souza e Ayda Avila Souza.

Em 1992 ele recebeu o título de Técnico em Refrigeração e Ar Condicionado pela Fundação Universidade do Rio Grande, RS, Brasil.

Em 1998 ele recebeu o grau de Bacharel em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande, RS, Brasil.

Em 2000 ele recebeu o grau de Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina, SC, Brasil.

Em 2004 ele recebeu o grau de Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Paraná, PR, Brasil.

Publicações:

1. SOUZA, Jeferson Avila; VARGAS, José Viriato Colheo; MEIEN, Oscar Felipe Von; MARTIGNONI, Waldir. Inverse Heat Transfer and Species Parameter Estimation Problem for Modeling FCC Risers. In: INVERSE PROBLEMS, DESIGN AND OPTIMIZATION SYMPOSIUM, 2004, Rio de Janeiro - RJ - Brazil. 2004.
2. SOUZA, Jeferson Avila; VARGAS, José Viriato Coelho; BIANCHI, M V A. Friction and Heat Transfer for Inclined Surfaces in Relative Motion to an air Stream under Buoyancy-assisting and Opposing Flow. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 24, p. 713-725, 2003.
3. SOUZA, Jeferson Avila; VARGAS, José Viriato Coelho; MEIEN, Oscar F Von; MARTIGNONI, Waldir. Numerical Simulation of FCC risers. *Revista de Engenharia Térmica*, Curitiba - PR - Brasil, v. 4, p. 17-21, 2003.
4. SOUZA, Jeferson Avila; VARGAS, José Viriato Coelho; MEIEN, Oscar Felipe Von; MARTIGNONI, Waldir. Inverse Problem of Parameter Estimation Applied to FCC Risers. In: III ENCONTRO DOS PROGRAMAS DE RECURSOS HUMANOS EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL DO PARANÁ PRH 10 (CEFET-PR) E PRH 24 (UFPR), 2003, Curitiba. III Encontro dos Programas de Recursos Humanos em Petróleo e Gás Natural do Paraná PRH 10 (CEFET-PR) e PRH 24 (UFPR). 2003.
5. SOUZA, Jeferson Avila; VARGAS, José Viriato Coelho; MEIEN, Oscar F Von. Numerical Simulation and Thermodynamic Optimization of FCC Riser. In: II ENCONTRO DOS PROGRAMAS DE RECURSOS HUMANOS EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL DO PARANÁ PRH 10 (CEFET-PR) E PRH 24 (UFPR), 2002, Curitiba. 2002.
6. SOUZA, Jeferson Avila; VARGAS, José Viriato Coelho; MEIEN, Oscar F Von. A Simplified Numerical Model to Predict the Velocity Field in a Catalytic Cracking Unity in Oil Refineries. In: 2001 ASME INTERNATIONAL MECHANICAL ENGINEERING CONGRESS & EXPOSITION, 2001, New York. 2001.
7. SOUZA, Jeferson Avila; SOUZA, Edson José Joaquim de; VARGAS, José Viriato Coelho. Numerical Simulation of a Pyrolysis Fired Heater Radiation Chamber. In: I ENCONTRO DOS PROGRAMAS DE RECURSOS HUMANOS EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL DO PARANÁ PRH 10 (CEFET-PR) E PRH 24 (UFPR), 2001, Curitiba. Curitiba: Gráfica do CEFET-PR, 2001.
8. SOUZA, Jeferson Avila; MALISKA, Clovis Raimundo. Análise de um Método em Volumes Finitos com Sistema de Coordenadas Locais para a Solução Acoplada das Equações de Navier Stokes. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2000, Natal. 2000.
9. SOUZA, Jeferson Avila; MALISKA, Clovis Raimundo. Analysis of a Volume Based Finite Element Methodology in View of the Interpolation Function Employed and Coupling Characteristics. In: ENCIT - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS TÉRMICAS, 2000, Porto Alegre. 2000.

Dissertação de Mestrado: Implementação de um Método de Volumes Finitos com Sistema de Coordenadas Locais para Solução Acoplada das Equações de Navier Stokes. Ano de obtenção, Florianópolis, SC, Brasil: 2000.