## UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração: Engenharia de Processos

# Modelagem e Simulação de Reatores Gás-Sólido de Escoamento descendente (*Downer*)

Autor: Germán González Silva

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa

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

Campinas - São Paulo Dezembro de 2008

## FICHA CATALOGRÁFICAELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Si38m	Silva, Germán González Modelagem e simulação de reatores gás-sólido de escoamento descendente ( <i>Downer</i> ) / Germán González SilvaCampinas, SP: [s.n.], 2008.
	Orientador: Lisbôa, Antonio Carlos Luz. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Leito fluidizado. 2. Craqueamento catalítico. I. Antonio Carlos Luz Lisbôa. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modeling and simulation of cocurrent downflow reactor (Downer) Palavras-chave em Inglês: Fluidized bed, Catalytic cracking Área de concentração: Engenharia de Processos Titulação: Mestre em Engenharia Quimica Banca examinadora: Araí Augusta Bernárdez Pecora, Jhon Jairo Ramirez Behainne Data da defesa: 15/12/2008 Programa de Pós Graduação: Engenharia Química Dissertação de Mestrado defendida por Germán González Silva e aprovada em 15 de dezembro de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa (Orientador)

Arai ABROMA

Profa. Dra. Araí Augusta Bernárdez Pecora

Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química do aluno Germán González Silva, defendida e aprovada em 15 de dezembro de 2008.

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa - Orientador

## O que mais te surpreende na Humanidade?

"Os homens... perdem a saúde para juntar dinheiro, depois perdem o dinheiro para recuperar a saúde. E por pensarem ansiosamente no futuro, esquecem do presente de tal forma que acabam por não viver nem o presente nem o futuro. Vivem como se nunca fossem morrer... e morrem como se nunca tivessem vivido." Dalai Lama

Vamos acumulando bens e títulos, mas também vamos esquecendo o maior exemplo de Jesus Cristo, a compaixão pelo próximo e acreditamos ser melhores que os outros; sabendo que aos olhos de Deus nós somos totalmente iguais... Vamos construindo um coração de pedra... Que errados estamos! Germán González Silva É para mim uma honra dedicar minha tese a: Wilmar Osório Viana e a Oscar Fabio Salazar Velez, meus melhores amigos, meus irmãos de coração e meus melhores exemplos de vida.

#### AGRADECIMIENTOS

Primeiramente a Deus, pela incondicional companhia e força nesta etapa da minha vida, por me oferecer a possibilidade de ter passado por esta bela experiência no Brasil. Meus triunfos são teus triunfos Senhor!

A minha família: minha amada mãe Maria Elena e meu pai José Jesús; minha queridíssima irmã Ana Milena e seu esposo Uilinton; meus queridíssimos irmãos Oscar Uriel e José Javier; a Sophia e a Mariana minhas lindas sobrinhas.

Ao professor Antonio Carlos Luz Lisbôa pela paciência e apoio desde o início do mestrado e por facilitar o sano desenvolvimento da tese.

A Davi Gomes Lira por ser meu apoio espiritual na etapa mais difícil da minha vida; obrigado meu caro amigo!

As assistentes do SAE, especialmente a Cibele Palmeira, que facilitaram minha estada no Brasil, sempre me apoiando quando mais precisava; obrigado de coração!

Aos amigos Audirene, Carla Fabiana, Susel Taís, Natalia Prieto, Cida e família, Carlo Sebok, Glauber, Duvier, Marquinhos, Romildo, Hector e família, Cesar e Rodrigo sempre com seus braços para me ajudar e escutar.

A Silvia M. Llanos Carillo por ser uma grande companhia, apoio moral e espiritual; Deus te abençoe sempre!

A Rose, secretária do DTF sempre com um bom sorriso e disposição para me guiar e colaborar.

A Roger, David, Juan Carlos por me abrigarem quando cheguei no Brasil.

Ao CNPq e a CAPES pelo suporte financeiro.

iii

#### RESUMO

Os reatores de leito fluidizado são uma das mais importantes tecnologias atuais para processos heterogêneos gás-sólido, tanto catalíticos como não catalíticos. As aplicações industriais mais importantes incluem o craqueamento catalítico na indústria petroquímica, a combustão e/ou gaseificação de carvão, biomassa e resíduos sólidos. Estes são importantes processos para a geração de energia, produção de combustíveis e gás de síntese. Um dos tipos de reatores de leito fluidizado mais relevante é o reator de fluxo ascendente conhecido como *riser*. Este reator consiste de uma coluna tubular na qual o sólido e o gás escoam co-correntes de forma ascendente. Em comparação com outras tecnologias, o reator *riser* tem uma importante desvantagem: uma distribuição de tempos de residência variada no reator que reduz a conversão e a seletividade. Recentemente cresceu o interesse por outro tipo de reator gás-sólido circulante que possui melhor desempenho que o reator *riser*. Neste tipo de reator, conhecido como *downer*, por oposição ao *riser*, o escoamento co-corrente gás-sólido ocorre de forma descendente, o que lhe outorga características fluidodinâmicas que se assemelham mais ao escoamento tipo pistão e permitem um melhor controle da conversão, da seletividade e da desativação.

O objetivo deste trabalho é estudar a simulação de reatores gás-sólido tipo *downer*, incorporando modelos fluidodinâmicos com modelos de engenharia das reações químicas e catalíticas. Desenvolve-se, de forma geral, a modelagem dos diferentes fenômenos fluidodinâmicos, físico-químicos e catalíticos que ocorrem no reator e são propostos algoritmos de solução para diferentes situações. Posteriormente, aplica-se o modelo proposto do reator *downer* ao estudo de um caso industrial: o craqueamento catalítico. Os resultados mostram um enfoque geral aplicável para a modelagem e simulação de sistemas de reações gás-sólido em fluxo descendente. As simulações do processo industrial de craqueamento catalítico revelam que o reator tipo *downer* apresenta características de desempenho que o fazem superior ao reator tipo *riser* convencional.

Palavras chave: downer, riser, leito fluidizado circulante (CFB), FCC, craqueamento catalítico.

#### ABSTRACT

The fluidized bed reactor is one of the most important technologies for gas-solid heterogeneous operations, considering catalytic or non catalytic processes. The most important industrial applications include catalytic cracking, coal combustion and biomass combustion. The most relevant fluidized bed reactor is the ascendant flow reactor, which is known as *riser*. The *riser* reactor consist of a tubular column in which the solid and the gas flow cocurrently upward. The *riser* reactor has as main disadvantage a wide residence time distribution, which reduce the conversion and the selectivity. Recently, it has grown the interest in a new type of gas-solid circulating reactor with a better performance than the *riser* which is known as *downer*. In this reactor the gas and the solid flow cocurrently downward, creating hydrodynamic features comparable to a plug flow reactor and allowing a better control over the conversion, the selectivity and the deactivation.

This work regarded it had been studied the simulation of the gas-solid *downer* reactor, including hydrodynamic models and models from the chemical reaction engineering. It was developed in a general way the modelling of the hydrodynamic, physical chemical and catalytic phenomena occurring in the reactor. Algorithms were proposed to solve of different simulation cases. The proposed model of the *downer* reactor was used in the studying of one industrial case: the catalytic cracking. The results show a general approach which is applicable for modelling and simulation of gas-solid reactive system with descendent flow. The simulations of the catalytic cracking show that the *downer* reactor has features that make it perform better than the conventional *riser* reactor.

Keywords: downer, riser, circulating fluidized bed (CFB), FCC, catalytic cracking.

Rŀ	ESUN	AO	iv
Aŀ	BSTF	RACT	v
Li	sta d	e figuras	ix
Li	sta d	e tabelas	xii
1.	Intr	odução	1
	1.1	Hipótese	2
	1.2	Objetivo da dissertação	2
	1.3	Enfoque metodológico	3
2.	Esta	ado da arte de reatores gás-sólido tipo <i>downer</i>	4
	2.1	Introdução sobre reatores gás-sólido	4
	2.2	Projeto conceitual do reator <i>downer</i>	5
	2.3	Considerações no projeto de um reator downer	9
		2.3.1 Configuração do misturador e distribuidor de alimentação gás-sólido	9
		2.3.2 Configuração de saída e separadores gás-sólido	11
	2.4	Estudos experimentais	12
		2.4.1 Desenvolvimento do escoamento	12
		2.4.2 Fluidodinâmica do escoamento desenvolvido	13
		2.4.3 Mistura e tempos de residência.	15
		2.4.4 Estrutura microscópica do fluxo.	17
	2.5	Aplicações industriais	18
		2.5.1 Craqueamento catalítico fluido (FCC)	20
		2.5.2 Craqueamento térmico.	22
3.	Flui	idodinâmica do reator <i>downer</i>	23
	3.1	Introdução	23
	3.2	Classificação dos modelos fluidodinâmicos para reatores downer	24
4.	Mo	delagem do reator <i>downer</i> proposto	29

# SUMÁRIO

4.1	Balanço de massa	
	4.1.1 Fase gasosa	
	4.1.2 Fase sólida	
4.2	Balanços de quantidade de movimento	
	4.2.1 Fase gasosa	
	4.2.2 Fase sólida	
4.3	Balanços molares de matéria	
	4.3.1 Equação de estado para a fase gasosa	
	4.3.2 Equações empíricas para as forças de fricção e arraste	
	4.3.3 Algoritmo de solução do modelo	42
4.4	Modelo fluidodinâmico do reator riser	44
4.5	Ajuste do modelo a dados experimentais mediante a otimização de um p	arâmetro
emp	pírico	45
4.6	Resultados da fluidodinâmica	
	4.6.1 Dados experimentais	
	4.6.2 Influência das correlações empíricas sobre o ajuste do modelo	
	4.6.3 Otimização de um parâmetro empírico do modelo	
Cra	queamento catalítico de hidrocarbonetos	67
5.1 Projeto do processo		67
5.2	Modelos cinéticos e de desativação.	
	5.2.1 Modelo cinético de três <i>lumps</i> (3- <i>lump</i> )	
	5.2.2 Modelo cinético de quatro <i>lumps</i> (4- <i>lump</i> )	71
	5.2.3 Modelo de desativação do catalisador	74
5.3	Propriedades físicas dos hidrocarbonetos	76
	5.3.1 Massa específica de um gás ideal	76
	5.3.2 Viscosidade	77
	5.3.3 Massas molares de hidrocarbonetos	79
5.4	Modificações no modelo do reator downer para o caso não-isotérmico	80
5.5	Resultados da simulação	84
	<ul> <li>4.1</li> <li>4.2</li> <li>4.3</li> <li>4.4</li> <li>4.5</li> <li>emp</li> <li>4.6</li> <li>Cra</li> <li>5.1</li> <li>5.2</li> <li>5.3</li> <li>5.4</li> <li>5.5</li> </ul>	<ul> <li>4.1 Balanço de massa</li></ul>

		5.5.1 Resultados da simulação no <i>riser</i>
		5.5.2 Resultados da simulação do <i>downer</i> 91
	5.6	Faixa de operação e condições ótimas para o máximo rendimento de gasolina para
	um	reator downer
	5.7	Reator downer com área de seção transversal variável: reator downer tronco-cônico
		101
6.	Cor	nclusões107
7.	Rec	comendações111
8.	Ref	erências bibliográficas112
An	exos	5

# Lista de figuras

Figura 5.1 Diferentes processos para obtenção de gasolina e olefinas leves. Adaptada de Abul-
Hamayel et al. (2002)
Figura 5.2 Evolução da complexidade dos modelos cinéticos do processo FCC
Figura 5.3 Modelo cinético de <i>3-lumps</i>
Figura 5.4 Diferentes mecanismos de reação para o modelo 4-lump: A) Yen et al., (1988); B) Lee at
al., (1989); C) Oliveira e Biscaia (1989)
Figura 5.5. Modelo 4-lump. Adaptado para este projeto72
Figura 5.6 Perfis do reator <i>riser</i> para o primeiro caso (Tabela 5.11): (A) perfil de concentrações, (B)
perfil de temperatura, (C) perfil de pressão
Figura 5.7 Perfis do reator <i>riser</i> para o segundo caso (Tabela 5.11): (A) perfil de concentrações, (B)
perfil de temperatura, (C) perfil de pressão
Figura 5.8 Perfis do reator <i>riser</i> para o terceiro caso (Tabela 5.11): (A) perfil de concentrações, (B)
perfil de temperatura, (C) perfil de pressão
Figura 5.9 Perfis do reator riser para o quarto caso (Tabela 5.11): (A) perfil de concentrações, (B)
perfil de temperatura, (C) perfil de pressão90
Figura 5.10 Estudo fluidodinâmico para o reator <i>downer</i> no primeiro caso (Tabela 5.11)
Figura 5.11 Estudo da reação de craqueamento catalítico para o reator <i>downer</i> no primeiro caso
(Tabela 5.11). Em que gs é gasóleo, lg gases leves e ck coque
Figura 5.12 Estudo fluidodinâmico para o reator <i>downer</i> no primeiro caso (Tabela 5.11)
Figura 5.13 Estudo da reação de craqueamento catalítico para o reator <i>downer</i> no segundo caso
(Tabela 5.11). Em que gs é gasóleo, lg gases leves e ck coque
Figura 5.14 Estudo fluidodinâmico para o reator downer no primeiro caso (Tabela 5.11) 95
Figura 5.15 Estudo da reação de craqueamento catalítico para o reator downer no terceiro caso
(Tabela 5.11). Em que gs é gasóleo, lg gases leves e ck coque
Figura 5.16 Estudo fluidodinâmico para o reator downer no quarto caso (Tabela 5.11)
Figura 5.17 Estudo da reação de craqueamento catalítico para o reator <i>downer</i> no terceiro caso
(Tabela 5.11). Em que gs é gasóleo, lg gases leves e ck coque
Figura 5.18 Rendimento mássico de gasolina como função da densidade de fluxo mássico na entrada
e a velocidade do gás na entrada do reator <i>downer</i> de 0,8 m e 33 m de altura
Figura 5.19 Rendimento mássico de coque como função da densidade de fluxo mássico na entrada e
a velocidade do gás na entrada do reator <i>downer</i> de 0,8 m e 33 m de altura 100
Figura 5.20 Estudo da região ótima de rendimento mássico de gasolina e mínimo de coque como
função da densidade de Fluxo mássico na entrada e a velocidade do gás na entrada do reator
downer de 0,8 m e 33 m de altura 100
Figura 5.21 Desenho do reator <i>downer</i> tipo tronco-cônico101
Figura 5.22 Perfis para o reator <i>downer</i> tipo tronco-cônico 30m de altura, R <sub>1</sub> =0.4 m, R <sub>2</sub> =0.05m 105

# Lista de tabelas

Tabela 2.1 Comparação dos rendimentos dos reatores downer e riser no CENPES, Brasil; adaptado
de Pinho et al. (2002)
Tabela 2.2 Principais investigações em reatores downer.    8
Tabela 2.3. Características da estrutura de escoamento axial no downer. Adaptada de Jin et al.
(1997)
Tabela 2.4. Condições de operação., do processo FCC downer e do processo comercial riser.
Adaptada de Deng et al. (2002)
Tabela 2.5. Comparação dos resultados obtidos no processo DCC downer e o processo comercial
riser. Adaptada de Deng et al. (2002)
Tabela 4.1 Condições experimentais de operação para os ensaios fluidodinâmicos em um reator
downer, segundo Zhang (1999)
Tabela 4.2 Dados experimentais de fração de sólidos ( $\varepsilon_s$ ) e velocidade de partícula ( $V_p$ ), para uma
vazão gás-sólido em um leito fluidizado circulante de fluxo descendente, segundo Zhang (1999).
Tabela 4.3 (continuação)
Tabela 4.4 Valores ótimos da constante empírico n das correlações de Deng et al.(2004) e
Halbgewachs (2001) para o coeficiente de arraste gás-partícula
Tabela 5.1 Coeficientes cinéticos para o modelo <i>3-lumps</i> . T=500°C
Tabela 5.2 Coeficientes de Arrhenius para FCC (Gianetto, 1994, Liu et al., 2006)
Tabela 5.3 Constantes cinéticas e energias de ativação apresentadas na literatura (Abul-Hamayel et
<i>al.</i> 2002; Abul-Hamayel, 2003; Ancheyta-Juarez <i>et al.</i> , 1997 <sup>a</sup> )
Tabela 5.4 Constantes cinéticas e energias de ativação Ahari et al. 2008 para um reator downer de 33
m de altura
Tabela 5.5 Valores para os coeficientes c <sub>o</sub> e n (Bolkan, 2003)
Tabela 5.6 Massas molares (kg/kgmol) e temperaturas de ebulição (°C), para os <i>lumps</i> , apresentadas
por diferentes autores
Tabela 5.7 Valores para o calor de reação e capacidade calorífica dos componentes lump, reportados
por Ahari <i>et al</i> . 2008 para um reator <i>downer</i> de 33 m de altura
Tabela 5.8 Propriedades termodinâmicas da carga, reportados por Ahari et al. 2008 para um reator
downer de 33 m de altura
Tabela 5.9 Condições de operação industrial do reator riser, utilizadas neste projeto (Ali e Rohani,
1997)
Tabela 5.10 Condições iniciais calculadas para o estudo.       85

abela 5.11 Comparação dos dados do processo FCC reportados por Ali e Rohani, (1997) com os	
dados das simulações do reator <i>downer</i> e <i>riser</i>	

## Nomenclatura

Símbolo	Nome	Unidades
A	Área da seção transversal do reator	$m^2$
$C_D$	Coeficiente de arraste gás -partícula	-
D	Diâmetro do reator	m
d	Diâmetro de partícula	m
Ε	Energia de ativação	J/mol
F	Vazão molar	mol / s
$F_{ m fg}$	Força volumétrica gás-parede	N / m <sup>3</sup> (Pa / m)
$F_{ m fg}$	Força volumétrica partícula-parede	N / $m^3$ (Pa / $m$ )
Fr	Numero de Froude	-
Fob	Função objetivo para otimização	-
f	Fator de atrito	-
G	Densidade de vazão mássica	kg / $m^2$ s
g	Aceleração da gravidade	$m / s^2$
L	Altura total do reator	m
k	Coeficiente cinético.	
Μ	Massa molecular	kg/kgmol
М	Vazão mássica	kg / s
т	Relação de densidades de Vazão mássica sólido/gás	-
Ν	Numero total de dados experimentais	-
n	Constante empírica a otimizar	-
Р	Pressão	Pa
Q	Vazão volumétrica	$m^3 / s$
R	Constante universal dos gases	Pa m <sup>3</sup> / mol K
Re	Número de Reynolds	-
r	Velocidade de reação	mol / kg <sub>cat</sub> s
Т	Temperatura	Κ
U	Velocidade superficial	m / s

V	Velocidade intersticial	m / s
v	Volume do gás	$m^3$
W	Fração mássica	-
У	Fração molar	-
Ζ	Coordenada axial	m

## LETRAS GREGAS

α	Coeficiente de desativação	1/ s
γ	Coeficiente de atividade do catalisador	
Δ	Incremento diferencial	
3	Porosidade	$m^3_{gas}/m^3_{tubo}$
η	Numero de moles	mol
μ	Viscosidade do gás	kg / m s
ξ	Gravidade específica	-
ρ	Densidade o massa específica	$kg / m^3$

## **SUBSCRITOS**

cal	Calculado
b	Ponto de ebulição
D	Arraste gás-partícula
exp	Experimental
fg	Atrito gás-parede
fp	Atrito partícula-parede
g	Gás
gp	Gás ideal
i	Componente
j	Medição experimental
m	Valor médio
0	Valor de entrada ou inicial
р	Partícula
t	Terminal

tot Total

## 1. Introdução

Utilizaram-se em muitos processos industriais reatores de leito fluidizado circulante (CFB) nos quais, o gás e os sólidos fluem sob o padrão de escoamento nucleo-anular em uma coluna *riser* (Grace, 1990; Bi *et al.*, 1995; Lim *et al.*, 1995; Berruti *et al.*, 1995). Ainda que estes reatores sejam vantajosos sobre reatores tradicionais como os de leito fluidizado borbulhante, têm limitações para processos que exigem curto tempo de reação. Devido ao fato dos reatores *riser* possuirem uma distribuição não uniforme dos tempos de residência dos sólidos (sua fluidodinâmica origina distribuição de concentração de sólidos na direção radial), existem diferentes tempos de contato entre as fases gasosa e sólida. Por exemplo, em reações de pirólise, em que o contato íntimo entre as fases é essencial sob condições de tempo controladas, a retromistura (*backmixing*) dá lugar a um sobrecraqueamento e a uma redução na seletividade (Kraemer 1991; Chen 2003).

Em resposta às desvantagens observadas no reator riser, foi proposto um tipo de reator gás-sólido (downer) no qual o gás e os sólidos escoam ambos em forma descendente (Niccum et al., 1985; Gross e Ramaje, 1983). Este tipo de reator tem sido objeto de grande interesse e investigação nos últimos 10 anos e se projeta como uma das tecnologias mais promissoras no futuro próximo para os processos de leito fluidizado circulante ou CFB (Kim et al., 2001; Deng et al., 2002; Alvarez et al., 2004; Brust et al., 2004; Grace et al., 2006; Chen et al., 2006; Cheng et al., 2008; Wu et al.2008). O reator downer tem uma distribuição de tempo de residência mais uniforme do que o riser. Seu desempenho é semelhante ao de um reator de fluxo tipo pistão, possuindo uma estrutura de escoamento mais uniforme do que qualquer outro reator de leito fluidizado gás-sólido; ademais, possui tempos de residência muito curtos, beneficiando reações em que os produtos intermediários são desejados. O uniforme e curto tempo de contato evita as reações secundárias indesejadas e o tempo de reação se estima entre milisegundos a segundos, o que é importante em sistemas de desativação rápida (Zhu et al., 1995; Zhu et al., 1999; Talman, 1999; Cal et al., 2000; Luo et al., 2001; Liu et al.2001; Song et al., 2005; Grace et al., 2006; Cheng et al., 2008).

### 1.1 Hipótese

É possível desenvolver um modelo matemático do desempenho de um reator tipo *downer* que seja suficientemente geral, simples, robusto e preciso para ser usado na simulação das características fluidodinâmicas e reativas de diversos processos industriais envolvendo gases e sólido. É possível mostrar mediante simulação que, devido a suas características fluidodinâmicas, o reator tipo *downer* possui desempenho melhor do que o reator convencional *riser* em processos de craqueamento catalítico fluido.

### 1.2 Objetivo da dissertação

#### **Objetivo Geral**

Sintetizar um modelo matemático do desempenho de um reator tipo *downer* que possa ser usado para a simulação de processos industriais.

#### **Objetivos Específicos:**

- 1. Realizar uma revisão do estado da arte dos reatores gás/sólido tipo downer.
- Analisar as possibilidades de modelagem da fluidodinâmica do reator *downer*, e adotar e melhorar um modelo simples e preciso.
- Integrar o modelo fluidodinâmico *downer* com os princípios de conservação de matéria, energia e quantidade de movimento para modelar processos reativos heterogêneos simples e complexos.
- Implementar os modelos propostos em algoritmos/rotinas de simulação computadorizada.
- Aplicar o modelo para diferentes especificações das suas variáveis independentes, condições iniciais e de contorno, bem como especificações de seus parâmetros constitutivos.
- 6. Comparar o desempenho simulado dos reatores tipo *downer* e *riser* para o processo industrial de interesse.
- Avaliar os resultados das simulações realizadas e compará-los (cada vez que seja possível) com dados experimentais publicados na literatura especializada.

8. Estudar o comportamento de um reator *downer* com área de seção transversal variável.

### **1.3 Enfoque metodológico**

Geralmente os estudos de modelagem de fenômenos físico-químicos de sistemas de processamento de materiais se realizam em diferentes etapas, cada uma das quais envolve atividades de análises dos fenômenos e as correspondentes explicações científico/técnicas mediante formulações abstratas de caráter teórico/matemático, bem como a avaliação dos resultados numéricos obtidos pela solução das equações do modelo. Esta metodologia implica a interação e retroalimentação em diferentes etapas do estudo à medida que se incrementa o conhecimento científico e o entendimento do problema que se está tratando. As etapas características da metodologia adotada são:

- 1. Descrição dos fenômenos físico-químicos relevantes no sistema;
- 2. formulação das equações matemáticas descritivas/preditivas de cada fenômeno;
- *3.* integração de todas as equações em um conjunto chamado "modelo do sistema", para o que deve formular-se um algoritmo de solução analítica ou numérica;
- implementação do modelo e o algoritmo de solução (com seus respectivos métodos numéricos) em uma linguagem de programação apropriada (codificação do modelo);
- solução e avaliação do modelo para diferentes especificações das suas variáveis independentes, condições iniciais e de contorno, bem como especificações de seus parâmetros constitutivos (simulação do sistema mediante o modelo).

## 2. Estado da arte de reatores gás-sólido tipo downer

### 2.1 Introdução sobre reatores gás-sólido

Dados históricos informam que, desde 1926, a técnica de fluidização já era utilizada para a gaseificação do carvão. As primeiras unidades se localizavam na Alemanha e Japão (Geldart, 1986; Kunii e Levenspiel, 1991). Em 1936, a primeira unidade industrial de craqueamento catalítico em leito fixo entrou em operação, conhecida como processo Houdry. O processo era composto por três ou quatro reatores contento argila tratada (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A carga injetada inicialmente em apenas um dos reatores sofria reações de craqueamento e à medida que as reações aconteciam, a superfície do catalisador ficava impregnada de coque, causando a desativação catalítica. Neste momento, a carga era transferida para o próximo reator, o catalisador já utilizado era retificado por meio de injeção de vapor de água e regenerado pela queima do coque. O processo era caracterizado como semicontínuo; a carga necessitava ser dirigida de um reator para o próximo a cada dez minutos (Gentilin, 2004).

Devido à grande necessidade de gasolina de aviação durante a Segunda Guerra Mundial, o governo dos Estados Unidos emitiu uma recomendação obrigatória com força de lei, conhecida como "Recomendação 41", em que estabelecia que as principais companhias de petróleo desse país deveriam unir seus conhecimentos sobre refino, principalmente em craqueamento catalítico, com o objetivo de criar a primeira unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado, que entrou em operação em 25 de maio de 1942 na refinaria da *Standard Oil (Esso –* atual *Exxon Mobil Corporation)* de Bateau Rouge (Lousiana/EUA). Os estudos, as pesquisas, os investimentos e os avanços na área de catalisadores não pararam, e à medida que a estabilidade e atividade dos catalisadores produzidos aumentaram, iniciou-se uma migração do craqueamento catalítico em leito fluidizado para o craqueamento catalítico em *riser* (Junior, 2004). Os resultados obtidos nas unidades Houdry motivaram novas pesquisas com o objetivo de encontrar soluções para os problemas apresentados pelo processo em leito fixo. Em 1942, a primeira unidade de craqueamento em leito móvel entrou em operação. O processo foi denominado como TCC (*Thermofor Catalytic Cracking*).

Na década de 1940, a Dorr Oliver aplicou a técnica para queimar minério de sulfeto. A primeira unidade foi construída em Ontário, Canadá em 1947 (Geldart 1986; Kunii e Levenspiel, 1991). Na década de 1950, foram desenvolvidas técnicas de secagem com leitos fluidizados. Em 1957 a companhia Engineers at Courtaulds Ltd. desenvolveu um processo combinado de absorção e fluidização para recuperar o dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) diluído (~0,1%) no ar; recuperava 1,2 t/h de  $CS_2$  de 400.000 m<sup>3</sup>/h de ar, com uma remoção entre 90 % - 95 %. Em 1960 construíram-se variadas fábricas para a produção de acrilonitrilo em leitos fluidizados; na década de 1970 apareceu o processo da Union Carbide de síntese de polietileno. Em 1972 entra em operação o processo Shell Chlorine, mediante o qual HCl é oxidado a cloro. O processo foi escalonado usando uma combinação de modelos matemáticos. Entre as décadas de 1970 e 1980, realizaram-se pesquisas em leitos fluidizados para combustão com o objetivo de absorver SO<sub>2</sub> em dolomita. Em meados de 1980 a Exxon, com a colaboração de Lewis e Gilliland do Instituto de Tecnologia de Massachusetts, desenvolveu um sistema de transporte pneumático para craqueamento catalítico de querosene. A Union Carbide-MIT produziu SiHCl<sub>3</sub> de SiCl<sub>4</sub> num leito fluidizado. A Osaka Titanium construiu um reator de 25 cm de diâmetro, com uma vazão de produção de 200 t/ano de silicone puro.

### 2.2 **Projeto conceitual do reator** *downer*.

O conceito de reator *downer* gás-sólido remonta à década de 1980, com os primeiros estudos sobre a fluidodinâmica de suspensões gás-sólido realizados por Kim and Seader (1983) e com as primeiras patentes para reatores *downer* desenvolvidas pela Texaco para o processo de FCC (Niccum *et al.*, 1985; Gross e Ramaje, 1983). Nestas pesquisas observa-se que no reator *downer* existe uma distribuição uniforme do fluxo bifásico ao longo do reator, também se observou que o tempo de contato é muito reduzido, conseguindo-se uma diminuição de 20% nas quantidades de coque produzido durante o processo FCC. Usando óleo diesel, conseguiu-se reduzir o tempo de residência de aproximadamente 5 segundos no *riser* para 2 segundos no *downer*, nas mesmas condições de operação. Outras vantagens apresentadas do reator *downer* sobre o *riser* foram a diminuição de 20% da carga de catalisador necessário para a mesma conversão e mais 1% de rendimento para a produção de gasolina.

Como reator multifásico, a literatura mostra duas aplicações potenciais para este tipo de reator: a primeira é a conversão rápida de cargas pesadas a gasolina e outros derivados como o propileno (Cheng et al., 2008; Pinho et al.2002); a segunda aplicação é a pirólise de materiais sólidos em que as reações se realizam a altas temperaturas e os gases intermediários são os produtos desejados, tal como nos processos de gaseificação de carvão, biomassa ou resíduos sólidos (Kim et al 2001; Jial, 1998). Um outro exemplo é a pirólise de carvão em plasma de hidrogênio, que abre caminho para a produção de acetileno; esta é uma nova rota para sintetizar produtos químicos utilizando carvão limpo (Cheng et al. 2008). Poucas pesquisas sobre reatores downer foram realizadas no Brasil (Pinho et al., 2002; Ropelato, 2004). Desde 1996 a Petrobrás iniciou estudos fluidodinâmicos em reatores downer de planta piloto e, recentemente, realiza convênios com a Universidade de Tsinghua, a qual possui uma extensa experiência e um número considerável de publicações neste tipo de reatores. Na Tabela 2.1 são comparados um reator downer e um reator riser em nível de planta piloto, rigorosamente às mesmas condições de operação, realizado no Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) (Pinho et al., 2002). No estudo foi obtido um aumento de 2% em peso de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo), gerando uma rentabilidade específica de 6,7 US\$/t de carga; segundo Pinho et al. (2002) isto foi possível graças, também, à baixa seletividade do *downer* para o coque.

	Tipo de Reator		
Condições de operação	riser	downer	
Temperatura de reação (°C)	550	550	
Conversão (% em massa)	72,5	74,7	
Catalisador-Óleo (% em massa)	7,8	8,7	
Rendimentos (% em massa)			
Coque	8,8	8,8	
Gás combustível	4,8	4,8	
Hidrogênio	0,60	0,17	
GLP	18	20,4	
Propeno	4,8	6,6	
Gasolina	41	40,8	
Óleo leve de reciclo (LCO)	15,9	12,3	
Rentabilidade Específica US\$/t	BASE	6,7	

Tabela 2.1 Comparação dos rendimentos dos reatores *downer* e *riser* no CENPES, Brasil; adaptado de Pinho *et al.* (2002)

O desenho conceitual do reator *downer* é mostrado na Figura 2.1. Os sólidos e o gás são alimentados na parte superior da coluna e escoam de forma descendente com ajuda da força gravitacional. Os produtos são separados do catalisador na parte inferior da coluna e, caso necessário, o catalisador é regenerado e recirculado de novo à linha de alimentação.



Figura 2.1 Desenho conceitual de um reator downer. Adaptada de Zhu et al.. (1995)

As variáveis fluidodinâmicas estudadas pelos diferentes autores são: a velocidade superficial do gás, a queda de pressão e a proporção de sólidos no *downer*. Geralmente se trabalha com partículas tipo A, segundo a classificação de Geldart (Geldart, 1973), e com alturas do reator *downer* maiores que 5 m para garantir uma seção de fluxo desenvolvido. A Tabela 2.2 apresenta um resumo das principais pesquisas realizadas no estudo fluidodinâmico de reatores *downer* e os intervalos de condições operacionais.

Tabel	a 2.2 i meipa	us mvesugaçe	es em reatore	s uowner.		
Diâmetro do <i>downer</i> (cm)	Altura do <i>downer</i> (m)	Diâmetro de Partícula (µm)	Velocidade Superficial do gás (m/s)	Densidade de Fluxo Mássico (kg/(m <sup>2</sup> s))	Instituição e Publicações	
				Tsinghua University		
14,0	5,8-7,6	53-59	2-10	5-420	(Bai <i>et al.</i> , 1991a,b; Wang <i>et al.</i> ,1992;	
					Cao <i>et al.</i> , 1993; Wei <i>et al.</i> , 1994; Wei <i>et al.</i> ,1995;	
					Deng <i>et al.</i> , 2002; Wu <i>et al.</i> , 2008)	
					University of Western Ontario	
10.0	9,3	67	4-10	49-200	(Zhu et al., 1995; Herbert et al., 1998;	
10,0					Johnston et al., 1999a,b; Ma et al., 1999;	
					Zhang et al., 1999; Zhang et al., 2000;	
					Liu <i>et al.</i> , 2001; Song <i>et al.</i> , 2005)	
15.0		60.100		20.100	University of Erlangen-Nuremberg	
15,0	8,6	60-130	2,5-7	30-100	Cauerstrasse	
					(Lehner <i>et al.</i> , 1999a,b)	
5.0	4,6	75	0,4-10	40,120	Institut Francais du Petrole	
5,0				49-120	(Aubert 1993 a,b)	
4,6	12,7	82	2,7-5,1	7,9-236	The City College of New York	
					(Cao & Weinstein , 2000)	
10	9,3	67	3,7-10,2	40.000	Universidade de Calgary	
				49-208	(Bolkan, 2003; Bolkan et al., 2003)	
					Universidad de Santiago de Chile	
17,5	5	-	0,3-0,5	0,05-0,2	(Álvarez <i>et al.</i> , 2004)	
8.0	5.6	82-131	1.5-2.5	50-260	Chongging University	
0,0	2,0	02 101	1,0 2,0	20 200	(Chan at al. 2006)	
					(Chen <i>et al.</i> , 2000)	

T 1 1 0 0 D ' ' '	• • ~	. 1
Tabela 7.7 Principal	s investigações	em reatores downer
1 ubbiu 2.2 1 morpun	.5 mresugueoes	cin reacores ao mier.

### 2.3 Considerações no projeto de um reator *downer*

## 2.3.1 Configuração do misturador e distribuidor de alimentação gássólido

Como mencionado anteriormente, os tempos de contato entre as fases gás sólido são extremamente curtos no *downer*; por outro lado, a carga de sólidos no reator (medida como a fração volumétrica do leito ocupada pelo sólido) costuma ser bastante pequena (menor que 5%). Isto exige uma vazão mássica grande dos sólidos alimentados e uma rápida mistura gás–sólido; ademais, os sólidos devem dispersar-se rapidamente no fluxo de gás para que exista um contato íntimo entre as fases. O distribuidor da entrada do *downer* deve servir para gerar uniformidade entre as fases, prover uma rápida aceleração de sólidos e garantir um controle da mistura gás–sólido. O maior desafio é promover uma excelente mistura gás–sólido na entrada, já que as partículas estão fortemente influenciadas pela gravidade. Os sólidos que entram no *downer* tendem a descer imediatamente e não podem circular para aumentar a transferência inicial de calor e massa com o gás. O gás pode distribuir-se facilmente escoando ao longo do caminho menos resistente, isto é, seguindo a região de baixa densidade dos sólidos. Portanto, uma preocupação importante é projetar eficientes distribuidores de sólidos.

Bai *et al.* (1991) e Wang *et al.* (1992) apresentaram um distribuidor formado por um cotovelo de 90° que conecta a saída do *riser* com a entrada do *downer* (Figura 2.2). Este é um distribuidor simples que não possui dispositivos especiais, e apresenta o inconveniente de que a turbulência causada na entrada faz com que o gás e os sólidos não possam distribuir-se adequadamente ao entrar no *downer* (Figura 2.2). Para distribuir uniformemente o gás e os sólidos na entrada do *downer*, diferentes autores (Cao *et al.*, 1993; Wei *et al.*, 1994; Zhu *et al.*, 1995; Zhu *et al.*, 1999; Zhu *et al.*, 2000; Johnston *et al.*, 1999a,b; Ma *et al.*, 1999) apresentaram um alimentador de leito fluidizado (Figura 3), no qual os sólidos são transportados por uma série de tubos pequenos desde o leito fluidizado; desta forma se presume que exista uma pequena mistura radial entre o gás e os sólidos e, além disso, o jato de sólidos pode permanecer intacto por uma distância considerável ao longo do *downer*. Este tipo de alimentador é fácil de fabricar e é muito adequado para ser utilizado na indústria.



Figura 2.2 Distribuidor de 90°. Adaptada de (Cheng et al.2008)



Figura 2.3 Distribuidor Shell gás-sólido. Adaptado de Zhu et al. (1999).

Outros tipos de distribuidores são apresentados na literatura (Muldowney, 1995; Briens *et al.*, 1997; Lehne *et al.*, 1999a,b; Brust *et al.*, 2004; Cao *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2001; Bolkan *et al.*, 2003; Cheng *et al.*, 2008). O principal objetivo é a busca de soluções práticas que possam ser aplicadas na indústria.

#### 2.3.2 Configuração de saída e separadores gás-sólido.

O separador tem uma função muito importante no projeto de um reator *downer*, já que é necessária uma rápida separação do gás dos sólidos para impedir a ocorrência de reações consecutivas ou colaterais, por exemplo, a alta formação de coque ou um excessivo craqueamento no processo de FCC. Uma alternativa seria resfriar os produtos do downer rapidamente para deter instantaneamente a reação, mas é indispensável um dispositivo de separação das fases para seu posterior processamento. Os separadores têm como princípio físico a separação por força centrífuga; as partículas são atiradas contra as paredes do separador, perdem velocidade e caem por efeito da gravidade. O ar sai pela parte superior e em algumas ocasiões o gás arrasta partículas sólidas de menor tamanho sendo necessária a ajuda de um ciclone adicional para separar as partículas. Na literatura encontram-se vários tipos de separadores gás-sólido. Entre estes está o ciclone de um quarto de giro (Gartside e Woebecke, 1982; Gartside 1989), com um tempo de separação de 30 ms e uma eficiência de 98%. Outro separador desenvolvido pelo Fluidization Lab of Tsinghua University (FLOTU) (Qi et al., 1989; Wang et al., 1992) consegue separar 96% a 99% dos sólidos da corrente principal em 0,05 s a 0,3 s. Considerando que o tempo de residência em um downer é só um fragmento de um segundo, um ciclone com tempo de residência de sólidos na ordem de 1-2 s não é aceitável. Mais recentemente, Wei et al. (2000) apresentaram um separador rápido gás-sólido de volume pequeno, mas de alta eficiência (aproximadamente 98%). A Figura 2.4 apresenta diferentes desenhos de separadores gás - sólido obtidos na literatura.



Figura 2.4 Separadores rápidos Gás-Sólido (a) Gartside, 1989; (b) Qi et al., 1989; (c) Wei et al., 2000.

#### 2.4 Estudos experimentais.

#### 2.4.1 Desenvolvimento do escoamento.

A estrutura de escoamento axial do *downer* pode ser dividida em três regiões diferentes, tal como sugere Wang *et al.* (1992). A primeira região está imediatamente depois do distribuidor, na qual o gás consegue uma velocidade alta e a velocidade da partícula inicial é próxima a zero, sendo conhecida também como "**zona de aceleração rápida**". Nesta região, a força de arraste produzida pela vazão de gás e a gravidade aceleram as partículas na direção descendente, já que tanto a força de arraste como o peso da partícula atuam na mesma direção. Uma terceira força, a força de empuxo ou de sustentação produzida pelo gás sobre a partícula atua em direção ascendente. O final da primeira região de fluxo ocorre quando as partículas e o gás têm a mesma velocidade. Na primeira região de fluxo a velocidade das partículas aumenta; no entanto, a velocidade intersticial do gás diminui devido à concentração reduzida de sólidos ao longo do *downer*.

A próxima região de fluxo é conhecida como a segunda seção de aceleração ou "**zona de aceleração lenta**". Nesta seção, as partículas se aceleram devido à gravidade, mas também existe uma diminuição da velocidade pelo arraste (o sentido da força de arraste se inverte), devido a que o gás nesta seção move-se mais lento do que a partícula. A velocidade da partícula continua aumentando até que a velocidade relativa entre as partículas e o gás atinja um valor em que a soma da força de arraste e da força empuxo se iguale à força gravitacional.

A última região de fluxo é determinada pelo equilíbrio entre a força de gravidade, a força empuxo e a força de arraste. Esta seção é conhecida como seção ou "**zona de velocidade constante**", porque as velocidades de gás e das partículas permanecem constantes; esta região é também conhecida como região de escoamento totalmente desenvolvido. A estrutura do fluxo axial em um *downer* se resume (Figura 2.5 e Tabela 2.3) como segue: as partículas se deslocam mais lentamente do que o gás na primeira seção de fluxo. Zhu *et al.* (1995) observaram que a velocidade do gás diminui com o incremento da porosidade do

leito nas primeiras duas regiões de fluxo, mas permanece constante na região de fluxo desenvolvida, como foi mostrado pelos seus dados experimentais.



Figura 2.5 Representação típica da estrutura de escoamento axial em um reator *downer*. Adaptada de Zhu *et al.*, (1995)

#### 2.4.2 Fluidodinâmica do escoamento desenvolvido.

Um estudo experimental comparativo da estrutura de escoamento na região desenvolvida nos reatores tipo *downer* e *riser*, mostrado na Figura 2.6, foi realizada no Fluidization Lab of Tsinghua University (Cheng *et al.*, 2008) em uma coluna de 140 mm, para um diâmetro de partícula de 54  $\mu$ m, e densidade de 1545 kg/m<sup>3</sup>, no qual os autores concluíram:

- A estrutura de fluxo radial no *downer* é mais uniforme em comparação ao reator *riser*; isto se deve provavelmente a que no *riser* existem mudanças na direção radial de fluxo do gás e também por ser fortemente influenciada pela gravidade,
- No riser existe uma formação de aglomerados de partículas ou *clusters* perto da parede. No reator *downer* também se produz aglomeração de partículas e os *clusters*

formados se movimentam mais rápido do que as partículas dispersas na região totalmente desenvolvida.

Donômotro	Primeira seção de	Segunda seção de	Seção de velocidade
Parametro	aceleração	aceleração	constante
Velocidade do gás	Decresce	Decresce ligeiramente	Constante
Velocidade da	Incremente dresticomente	Aumenta a uma	Constanta
partícula	incrementa urasticamente	proporção suave	Constante
Aceleração da	Devido ao arraste e à	Devido só à gravidade	Não há aceleração
partícula	gravidade	Devido so a gravidade	
Concentração de	Decresce drasticamente	Diminui	Constante
Partículas (1-ɛ)	Decresce drasticamente	Diminur	Constante
Velocidade			Negativa e constante
relativa	Positiva Ug>Up	Negativa Ug <up< td=""><td>UgeUp</td></up<>	UgeUp
(Ug-Up)			UgvOp
Gradiente de	Negativa	Positiva	Positiva
pressão	ivegativa	1 0510174	1 0511174
Pressão absoluta	Decresce	Incrementa	Incrementa
		moromonta	linearmente

Tabela 2.3. Características da estrutura de escoamento axial no downer. Adaptada de Jin et al. (1997)



Figura 2.6 Estudo comparativo de escoamento radial na região de escoamento desenvolvido para um reator *downer*. Adaptado de Cheng *et al.* (2008).

O comprimento da zona de escoamento desenvolvido se inicia a partir da altura do reator em que os perfis de velocidade da partícula e do gás não mudam significativamente. Nos reatores *riser*, as regiões de aceleração e de fluxo desenvolvido são de igual comprimento. No entanto, em reatores *downer*, estas duas regiões podem diferir ligeiramente. Kim e Seader (1983) sugeriram que a altura de aceleração de sólidos é maior no *downer* enquanto Yang *et al.* (1991) sugerem que são semelhantes. Uma aceleração rápida no *downer* ajudada pela gravidade deveria reduzir o comprimento; no entanto, uma velocidade da partícula mais alta na região de escoamento desenvolvido exigiria um comprimento maior para conseguir uma velocidade constante. As diferentes observações experimentais são prova de que as características do escoamento é uma função complexa das condições de operação e dos parâmetros geométricos do sistema.

#### 2.4.3 Mistura e tempos de residência.

A maioria dos estudos sobre tempos de residência em reatores *downer* foi realizada após 1994; Wei *et al.* (1994, 1995) realizaram estudos para determinar a dispersão dos sólidos em reatores *downer* e *riser*. Seu trabalho mostrou que a distribuição de tempos de residência (DTR) é diferente nos dois tipos de reatores. Wei e Zhu (1996) afirmam que os reatores *riser* possuem números de Peclet entre 1 a 9, enquanto os reatores *downer* têm valores próximos a 100; isto indica que os reatores *downer* operam em condições próximas ao escoamento pistão. A dispersão axial reduzida no *downer* se deve à distribuição uniforme de velocidades do gás e dos sólidos, como resultado de um fluxo descendente ajudado pela gravidade. Portanto, os reatores *downer* possuem a fluidodinâmica requerida para otimizar a seletividade e o rendimento de reações de craqueamento, bem como a mudança da atividade dos catalisadores de desativação rápida.

A dispersão radial de partículas sólidas também foi estudada por estes autores, concluindo-se que a dispersão de partículas na direção radial se dificultava com o aumento da concentração de sólidos, já que o fluxo gás-sólido descendente no *downer* é muito similar a um fluxo segregado. As partículas sólidas caem com flutuações pequenas no movimento radial. Este fenômeno de fluxo pode chegar a ser positivo, melhorando a seletividade do sistema reagente.

É importante salientar que a alimentação de sólidos e a geometria da região da entrada (alimentador) influenciam muito a DTR do gás (Figura 2.7) e podem levar a uma distribuição mais larga de tempos de residência do gás (Brust *et al.*, 2004). Uma representação gráfica desta afirmação (Figura 2.7) foi apresentada por Wei *et al.* (1994) que, utilizando a técnica de traçador fluorescente, conseguiram comparar as diferenças entre os perfis de tempos de residência dos dois tipos de reatores (*downer* e *riser*) de 140 mm de diâmetro interno, utilizando partículas de alumina ( $\rho_p = 1710 \text{ kg/m}^3$ ,  $D_p = 54 \mu \text{m}$ ). Com isto Wei *et al.* (1994) concluíram que a direção do fluxo tem uma grande influência sobre a mistura axial de sólidos em suspensões verticais gás-sólido, entre outros fatores como as propriedades físicas das partículas, e as dimensões do reator (diâmetro e geometria do leito).



Figura 2.7 Distribuição típica de tempos de residência no reator *downer* e *riser*. Adaptado de Cheng *et al.* (2008).

#### 2.4.4 Estrutura microscópica do fluxo.

#### Formação de clusters

Uma propriedade característica de leitos fluidizados circulantes e turbulentos é a existência de duas regiões, uma central e uma anular (Ege *et al.*1996), que favorecem a criação de aglomerados ou *clusters* (Krol *et al.* 2000). Em sistemas de leitos fluidizados *riser* uma quantidade alta de partículas forma aglomerados ou *cluster*, definindo regiões caracterizadas por altas concentrações de sólidos com relação à média de concentração de sólidos na coluna. Estes *clusters* se movem como um corpo só; as partículas estão unidas por forças interpartículas como conseqüência de efeitos fluidodinâmicos (Helland *et al.* 2002). O fenômeno da criação de *clusters* foi assunto de estudos teóricos (Graham. *et al* 1984a,b; Kimm *et al.*1996; Karimipour *et al.* 2006; Hakimelahi *et al.* 2006; Cabezas-Gómez *et al.* 2008) e também foram realizadas pesquisas experimentais (Ege *et al.*1996; Cheng *et al.* 2008; Nova *et al.* 2008).

Segundo Krol *et al.* (2000) a formação de *clusters* no *downer* pode ser significante e isto pode causar um grande impacto em algumas propriedades fundamentais da suspensão fluida como a velocidade relativa da partícula. No entanto, Cheng *et al.* (2008) afirmaram que é pouco provável a formação de grandes *clusters* no *downer*, devido ao fato de que o fluxo descendente está fortemente influenciando pela gravidade e só se forma pequenos agregados debilmente compactados. Outros estudos mostraram, para condições de operação aproximadamente equivalentes em reatores *downer* e *riser* (Tuzla *et al.*1998), que os *clusters* em *downers* têm uma duração significativamente mais curta do que nos *risers*. Observou-se que o tempo real de duração do *cluster* é relativamente curto, da ordem de 0,1 ms a 10 ms.

Existem diversos métodos para se medir a concentração e velocidade das partículas em leitos fluidizados; alguns deles se baseiam em aplicações de luz e radiação e outras aplicações eletrostáticas. As principais técnicas utilizadas para medir a concentração e velocidade das partículas são listadas a seguir (Krol *et al.*2000):

- absorção e reflexão da luz;
- velocímetro laser Doppler;
- partículas fluorescentes;
- raios X;
- raios gama;
- partículas traçadoras radioativas;
- sondas eletrostáticas;
- sondas capacitivas;
- métodos acústicos.

## 2.5 Aplicações industriais.

Varias pesquisas com reatores tipo *downer* foram desenvolvidas em laboratório e planta piloto, como por exemplo: reações catalíticas a altas temperaturas, pirólise de carvão e biomassa, reator de plasma e secagem, etc. Os processos realizáveis em um *downer* são aqueles que requerem um tempo de reação muito curto, em que os produtos desejados são os intermediários. A Figura 2.8 mostra de forma global as diferentes aplicações industriais e potenciais para reatores *downer* em uma variedade de temperaturas e tempos de reação, de acordo com Jin *et al.* (2002) e Avidan (1997). Nela, pode-se observar as vantagens dos reatores *downer* ao operar a altas temperaturas e baixos tempos de reação. A seguir descreve-se especificamente duas das aplicações mais importantes que são mais conhecidas.


Figura 2.8 Principais aplicações para reatores downer e riser Adaptada de (Jin et al., 2002; Avidan, A., 1997).

#### 2.5.1 Craqueamento catalítico fluido (FCC)

O craqueamento catalítico fluido (FCC) é a segunda maior aplicação da tecnologia de leitos fluidizados, depois da gaseificação de carvão, contando actualmente com mais de 350 unidades no mundo (Grace *et al.*, 2006). O processo de FCC utiliza um catalisador sólido para partir as cadeias longas do petróleo ou de resíduos pesados vaporizados do petróleo e outras fontes, convertendo-os em produtos leves como a gasolina, o querosene, o diesel, e em olefinas. O primeiro processo FCC de refinaria em nível industrial com um reator *downer* foi posto em operação na Ji'nan Refinery (SINOPEC), formado por um *riser* de 0,5 m de diâmetro e 40 m de altura e o reator *downer* com diâmetro de 0,6 cm e 15 m de altura (Figura 2.9), com uma capacidade de produção de 150.000 t/ano (Cheng *et al.*, 2008).



Figura 2.9 Foto do reator downer em Ji'nan Refinery, SINOPEC. Fonte: Cheng et al. (2008)

Alguns aspectos importantes do impacto econômico que tem o FCC na refinação do petróleo e na economia global (Cheng *et al.*, 2008) são:

- existem aproximadamente 350 unidades de FCC que operam no mundo; com uma capacidade de produção de mais de 2,4 milhões de t/dia (16 milhões de barris por dia);
- a diferença entre o valor de produtos e de carga em uma unidade FCC pode chegar a até US\$10/barril;
- manufatura-se mais de 450.000 toneladas de catalisador para FCC todos os anos, representando uns US\$ 600 milhões nos negócios mundiais. A massa total de catalisador fabricada mundialmente é de aproximadamente 1200 t/d.

Recentemente, estudos em planta piloto realizados por Deng *et al.* (2002) apresentaram as excelentes propriedades do reator *downer* para o processo de FCC; o equipamento constava de um reator *downer* de 4,5 m de altura e um diâmetro interno de 13 cm. Os resultados mostraram uma melhora significativa na seletividade em comparação com o reator *riser*, para a mesma alimentação e tipo de catalisador, segundo as Tabelas 2.4e 2.5. Os rendimentos de propileno e gasolina aumentaram em 3,71 % e 7,30 % respectivamente, enquanto os rendimentos de gás e coque secos se reduziram em 6,77 % e1,98 % em peso, respectivamente. No entanto, estudos similares realizados por Talman *et al.* (1999) revelaram que a conversão real no reator *downer* é menor do que o esperado para um reator pseudo-homogêneo. Os dados experimentais indicam que as altas relações catalisador/petróleo só têm como resultado conversões altas quando os sólidos entram no reator *downer* de tal forma que seja possível transformar o fluxo em duas fases dispersas para que o catalisador se exponha totalmente à mistura de gás.

	Riser	Downer	
	Comercial	Experimental	
Temperatura de alimentação (°C)	380	350	
Temperatura de reação (°C)	565	606	
Pressão de operação (MPa)	0,08	0,008	
Relação catalisador/Petróleo (kg/kg)	10,87-11,80	37,54	
Tempo de residência (s)	3-4	0,74	

Tabela 2.4. Condições de operação., do processo FCC *downer* e do processo comercial *riser*. Adaptada de Deng *et al.* (2002)

Produtos	riser Comercial	downer Experimental		
	(% massa)	(% massa)		
1. Gás seco	11,03	4,26		
$H_2S$	0,20	/		
$H_2$	0,29	0,13		
$\rm C~H_4$	3,39	0,91		
$C_2 H_6$	2,14	0,36		
$C_2 H_4$	5,01	2,86		
2, GPL	39,77	42,97		
$C_3 H_8$	3,27	0,89		
$C_3 H_6$	19,54	23,25		
$C_4  H_{10}$	2,84	3,46		
$C_4 H_8$	14,12	15,37		
3. Gasolina	21,47	28,77		
4. LCO	19,23	17,82		
5. Coque	8,5	6,52		
6. Perda	0	3,67		
Total	100	100		

Tabela 2.5. Comparação dos resultados obtidos no processo DCC *downer* e o processo comercial *riser*. Adaptada de Deng *et al.* (2002).

#### 2.5.2 Craqueamento térmico.

Existem alguns inconvenientes nos processos de craqueamento térmico convencional (*riser*), um dos quais é a conversão relativamente baixa, causada possivelmente pela recirculação dos sólidos no leito e pelos tempos de residência longos; para solucionar estes inconvenientes a Stone e Webster (Cheng *et al.*, 2008) desenvolveu um reator de contato rápido no final dos anos setenta. Era um reator *downer* com um tempo do contato muito curto (aproximadamente 200 ms) e distribuições de tempo de residência uniformes para o gás e os sólidos, que utilizava alumina como inerte. Uma unidade de demonstração semicomercial operou no início da década de 1980, com capacidade de fluxo de 34 t/d de hidrocarboneto alimentado e 1200 t/d de sólidos, operando a temperaturas entre 650 °C e 1.000 °C. Os resultados confirmaram a viabilidade do conceito *downer*.

# 3. Fluidodinâmica do reator downer

### 3.1 Introdução

O propósito deste capítulo é apresentar um estudo teórico da fluidodinâmica do escoamento bifásico gás-sólido descendente, tal como ocorre em um reator *downer*. A fluidodinâmica ocupa-se do estudo dos fluidos em movimento, procurando uma caracterização detalhada dos perfis de velocidade, pressão, temperatura e concentração, tanto no espaço como no tempo. No caso de escoamentos com reações, o estudo fluidodinâmico é uma tarefa complexa que envolve o efeito das reações químicas na mudança de composição da mistura e o efeito das velocidades relativas de reação, transferência de massa e calor sobre os perfis de velocidade, pressão, temperatura e concentração. No caso de escoamento reativo multifásico, o problema é ainda mais complexo, já que cada uma das fases pode ter um comportamento fluidodinâmico diferente segundo seu estado de agregação e pela existência efeitos de interação tanto física como química entre as fases.

O problema da fluidodinâmica pode ser abordado desde dois enfoques diferentes. No primeiro se conserva toda a generalidade possível, evitam-se as simplificações e se empregam modelos matemáticos fundamentais fazendo uso das equações completas de movimento (Navier-Stokes) e os princípios de conservação, o que outorga ao modelo grande capacidade para predizer. Isto causa modelos matemáticos complexos que requerem uma solução numérica empregando métodos especiais e excessivo tempo e capacidade (esta é conhecida como dinâmica de fluidos computacional ou CFD). O outro enfoque tira vantagem de circunstâncias particulares do caso estudado e faz uso de simplificações razoáveis para descrever o escoamento e os fenômenos mecânicos mais importantes do sistema. Assim, fazendo uso dos princípios de conservação e de correlações empíricas, consegue-se um modelo descritivo com capacidades previsivas aceitáveis, mas limitadas (este é o chamado enfoque semiempírico).

O enfoque a usar depende do caso que se quer estudar. A maior generalidade e complexidade dos modelos CFD proporciona maior detalhe na descrição do sistema, mas

requerem maior esforço e recursos de computação; sua aplicação deverá ser justificada pelas características do sistema e pelo nível de detalhe no comportamento do escoamento que se precisa conhecer. No caso dos modelos semiempíricos, a caracterização do escoamento é menos detalhada, e é indispensável um conhecimento prévio das regularidades do sistema que sugiram as simplificações apropriadas aceitáveis. Adicionalmente se deve dispor de dados experimentais que permitam contar com correlações empíricas ou semiempíricas confiáveis. Ao diminuir a complexidade matemática e numérica do modelo, limita-se a capacidade previsiva e a possibilidade de generalização do modelo.

No presente trabalho, adotou-se um enfoque semiempírico. Como o objetivo é a descrição das variações de velocidade, pressão e concentração de sólidos ao longo do reator, por simplicidade foi adotado um sistema de fluxo gás-sólido isotérmico sem reação química. Especificamente, apresenta-se o desenvolvimento de um modelo matemático unidimensional, o qual foi usado para simular o desempenho do sistema sob diferentes condições de operação. Por último, utilizando dados experimentais publicados na literatura, realizou-se a otimização de um parâmetro empírico do modelo, de forma a se reproduzir os dados experimentais. Este parâmetro ótimo é correlacionado em função das condições de operação do reator, obtendo-se assim uma nova proposta de modelamento do reator *downer*, útil para simular seu desempenho em processos industriais. Isto é uma ferramenta fundamental que ajuda a diminuir custos na experimentação e facilita no análise, síntese e projeto de processos.

#### 3.2 Classificação dos modelos fluidodinâmicos para reatores downer.

Segundo Ho (2003), há na literatura duas classes de modelos para descrever o funcionamento de reatores de leito fluidizado; o primeiro é baseado em uma aproximação pseudo-homogênea e o outro na existência de duas fases. O enfoque pseudo-homogêneo propõe a existência de uma fase utilizando modelos convencionais do escoamento multifásico para reatores de leito fluidizado, como por exemplo: modelos de fluxo ideal, modelos de dispersão, modelos de distribuição de tempos de residência (DTR) e modelos de distribuição de tempos de contato (Kunii & Levenspiel, 1991). O enfoque de duas fases

considera que os reatores de leito fluidizado consistem em pelo menos duas fases, uma bolha e uma emulsão, ou uma fase gasosa e uma fase sólida (Gidaspow, 1994) e propõem uma equação de conservação para cada fase, a qual descreve a transferência de massa entre as fases.

Os modelos fluidodinâmicos para leitos fluidizados tipo *riser* têm sido estudados com grande atenção (Kunii & Levenspiel, 1991; Berruti *et al.*, 1995; Grace & Bi, 1997; Ho, 2003). No entanto, para o reator tipo *downer*, os modelos são bastante escassos. O primeiro modelo previsivo para reatores *downer* foi apresentado por Bolkan-Kenny *et al.* (1994). O autor comparou o escoamento gás-sólido ascendente e descendente (*riser* e *downer* respectivamente) utilizando um modelo fluidodinâmico unidimensional para um reator comercial de 35 m de altura e 1 m de diâmetro, encontrando grandes vantagens do reator *downer* sobre o reator *riser*, sendo o grande inconveniente do *riser* a pouca uniformidade radial e a alta recirculação de sólidos (*backmixing*).

Devido ao crescente potencial de aplicação industrial dos reatores tipo *downer*, requer-se um entendimento quantitativo da fluidodinâmica para propósitos de escalada e projeto do reator. Até o momento desenvolveram-se vários modelos para estudar o escoamento para duas fases em *riser* CFB (Gidaspow, 1994; Yang *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 2006). Os modelos que normalmente se encontram na literatura são os empíricos ou os que utilizam a técnica CFD. Devido à dificuldade para resolver os modelos baseados somente nas equações fundamentais, em muitos casos se faz necessária a utilização de parâmetros empíricos para facilitar os cálculos. Os modelos podem então classificar-se em três grupos:

I. Modelos empíricos: são modelos aproximados que agrupam diferentes fenômenos para eliminar um número de parâmetros desconhecidos. Com freqüência, estes modelos são só confiáveis sob certas condições de operação e não podem ser generalizados. Também, normalmente se fazem muitas suposições e simplificações para facilitar a solução e a análise. Os parâmetros ajustados normalmente nestes modelos dependem das propriedades das partículas e do tamanho do reator. Os primeiros modelos empíricos para descrever a fluidodinâmica do reator *downer* foram reportados por de Bai *et al.* (1991b), Wang *et al.* (1992) e Wirth & Lehner (1999). Cao *et al.* (1994) desenvolveram um modelo fluidodinâmico capaz de

descrever a estrutura de escoamento radial das partículas de FCC em um reator *downer* de 0,14 m de diâmetro, sob as condições de fluxo desenvolvido. Zhang *et al.* (2007) realizaram uma regressão não linear para determinar uma correlação que descrevia a velocidade local adimensional das partículas de FCC e esferas de vidro, baseando-se em 320 dados reportados na literatura para a segunda zona de aceleração e na região estável. Zhu *et al.* (2008) aplicaram uma correlação para o cálculo da concentração de sólidos na região de escoamento desenvolvido para o *downer*. Esta correlação predisse os dados experimentais de forma satisfatória.

II. Modelos CFD: a dinâmica de fluidos computacional é uma técnica da mecânica dos fluidos em que são utilizados os princípios de conservação e as equações rigorosas de movimento do fluido (Navier-Stokes), junto com modelos especializados de turbulência. Esses modelos são mais rigorosos e fundamentalmente mais aceitáveis que os modelos empíricos. Os modelos CFD podem ser divididos em dois grupos: modelos Lagrangeanos e modelos Eulerianos. Os modelos Lagrangeanos, ou modelos de partículas discretas, calculam a trajetória de cada partícula individual com a segunda lei de Newton. A interação entre as partículas pode ser descrita pela força potencial ou a dinâmica das colisões. Este método tem a vantagem de conhecer exatamente a trajetória das partículas e as variáveis do sistema; no entanto, para se conhecer a trajetória individual de todas as partículas se requer um esforço computacional muito grande, ainda mais, quando se acoplam os campos de velocidade dos sólidos e do gás. Os modelos Eulerianos tratam a fase solida como um meio contínuo. A diferença básica entre as aproximações Lagrangeana e Euleriana é que o sistema de referência Lagrangeano segue o movimento das partículas, enquanto o sistema de referência Euleriano encontra-se fixo em relação ao sistema. Cheng et al. (1999, 2001) estudaram a fluidodinâmica 3D, desenvolvendo um modelo de turbulência gás-sólido  $(k-\varepsilon-\Theta-kp)$ , em que o modelo tradicional de turbulência  $k-\varepsilon$  combina-se com um modelo cinético para a fase particulada ( $\Theta$ -kp). Os resultados numéricos concordaram com os dados experimentais da literatura. Zhang et al. (2008) apresentaram um estudo numérico do comportamento de aglomerados ou clusters de partículas em um reator riser e em um reator downer, utilizando a combinação de CFD e o método do elemento discreto (DEM). O movimento de partículas discretas é obtido resolvendo as equações de Newton do movimento e o escoamento de gás contínuo pelas equações de Navier–Stokes. Os resultados demonstram a existência de dois tipos de *cluster* no *riser* e no *downer*: um está na região próxima à parede, em que as velocidades de partículas são baixas; o outro está na região do centro em que as velocidades de partículas são altas. Poucas foram as publicações encontradas para modelos CFD em reatores *downer* com aplicações industriais. Liu *et al.* (2006) realizam simulações em CFX4.4 do processo de craqueamento catalítico FCC para a produção de gasolina. Os modelos de movimento e de reação química são acoplados e discretizados com o método dos volumes finitos.

III. Modelos combinados (semiempíricos): estes modelos combinam os modelos de conservação com a simplicidade das correlações empíricas, facilitando os cálculos fluidodinâmicos do sistema. A componente teórica é proporcionada pelos princípios de conservação de massa, quantidade de movimento e energia (Jiao *et al.*,; 1998; Krol *et al.*, 2000; Deng *et al.*, 2004; Zhang & Zhu, 2006, Qi *et al.*, 2008) e a componente empírica é proveniente de correlações obtidas experimentalmente, que proporcionam informação sobre as forças presentes entre as fases e com a superfície de controle, e também correlações para a estimação de coeficientes de transporte (Karimipour *et al.*, 2006, Mostoufi *et al.*, 2004). A combinação de conceitos teóricos e informação experimental caracteriza estes modelos como semi-teóricos ou semi-empíricos.

Abordagem baseada em partículas (PBA) e enfoque baseado em *clusters* (CBA): o modelo fluidodinâmico *downer* proposto por Bolkan-Kenny *et al.* (1994) é um modelo simples, no qual se faz um balanço de forças (força inercial, força de arraste, força gravitacional e de flutuação) para uma partícula em uma corrente de gás descendente. Este tipo de balanço se conhece com o nome de Abordagem Baseada em Partículas (PBA: *Particle-Based Approach*). Outra forma diferente de abordar este tipo de modelo é realizar o balanço não em uma partícula individual, mas num aglomerado de partículas ou *cluster*. Para isso se faz necessário o cálculo de um "diâmetro equivalente do *cluster*" dentro do *downer* calculado por meio de uma correlação empírica que relaciona o tamanho médio do aglomerado com as condições de operação (Mostoufi *et al.*, 1999; Bolkan *et al.*, 2003; Mostoufi *et al.*, 2004; Karimipour *et al.*, 2006); este tipo de abordagem se conhece como Abordagem Baseada em *Clusters* (CBA: *Cluster-Based Approach*). A diferença entre os modelos PBA e CBA consiste em que para o modelo CBA se devem calcular as propriedades do *cluster* e não da partícula; a expressão matemática continua sendo a mesma. Diferentes correlações se encontram na literatura para o cálculo do diâmetro equivalente do *cluster* (Karimipour *et al.*, 2006, Mostoufi *et al.*, 2004, Bolkan *et al.*, 2003).

# 4. Modelagem do reator downer proposto

Os princípios de conservação de matéria, quantidade de movimento e energia são aplicados para um sistema escoando verticalmente, em que uma mistura reativa gás-sólido escoa descendentemente, tal como mostra a Figura 3.1. O propósito é conhecer as variações de velocidade, tanto do gás como das partículas sólidas e também as variações da pressão do gás, a temperatura da mistura e a concentração de material sólido e dos componentes gasosos na componente axial. Para facilitar o desenvolvimento e solução do modelo, faz-se uso das seguintes simplificações:

- 1. sistema em estado estacionário;
- 2. sistema isotérmico;
- 3. escoamento pistão na direção axial;
- 4. área de seção transversal constante;
- 5. partículas de igual tamanho;
- 6. fase gasosa ideal;
- 7. reação química heterogênea catalisada;
- 8. não existem processos de desativação do catalisador.



Figura 4.1 Diagrama esquemático do reator *downer*: (A) Montagem industrial, (B) Zonas de desenvolvimento do escoamento no reator, (C) Elemento diferencial para aplicação dos princípios de conservação, (D) Detalhe do fluxo de gás e de sólido a nível microscópico.

Como descrito anteriormente os tempos de residência das partículas no reator downer são mais uniformes; pode-se supor com segurança que não existem efeitos significativos de dispersão e o fluxo é ideal, razão pela qual pode-se considerar um escoamento pistão da mistura. Assume-se estado estacionário, já que será o regime de operação do reator na maioria de aplicações apresentadas na literatura. O reator downer consiste geralmente de uma tubulação vertical de área de seção transversal circular constante. O material sólido usado encontra-se pulverizado, com um tamanho médio de micrometros. Embora exista uma distribuição de tamanhos de partícula, na prática esta não é muito ampla, e é aceitável supor que o valor médio da distribuição é representativo do tamanho de todas as partículas. Devido a que o sólido funciona como um catalisador heterogêneo para as reações entre os componentes gasosos, a vazão de sólido e o tamanho das partículas podem ser considerados constantes. No caso de processos com desativação do catalisador por deposição de coque sobre a superfície das partículas, como no processo FCC, ou em casos em que o sólido seja um reagente, como na situação da combustão de carvão ou gaseificação de biomassa, o tamanho das partículas poderá variar com o tempo.

Na maioria das pesquisas realizadas (Tabela 2.2), tanto teóricas como experimentais, usou-se um fluxo não reativo; portanto assumiu-se uma operação isotérmica, o que não se aplica no caso mais comum de reatores, já que processos químicos como o craqueamento de hidrocarbonetos ou a combustão/gaseificação de materiais sólidos envolvem entalpias de reação não desprezíveis.

O modelo que se descreve a seguir pode classificar-se como um modelo matemático semi-empírico, de parâmetros distribuídos, unidimensional, pseudo-homogêneo porque se assume que não existam efeitos de resistência à transferência de massa e/ao calor intrapartícula e interpartícula; a efetividade do catalisador é considerada 100%. As condições de pressão e temperatura permitem supor que a fase gasosa se comporta idealmente.

31

# 4.1 Balanço de massa

[Vazão mássica que entra ]=[Vazão mássica que sai]

#### 4.1.1 Fase gasosa

Realizando um balanço de massa para a fase gasosa no volume de controle mostrado na Figura 3.1, pode-se concluir que os termos de geração e acumulação de matéria desaparecem do balanço e se obtém (Gidaspow, 1994):

$$\left(\rho_{g}V_{g}\varepsilon A\right)_{z} = \left(\rho_{g}V_{g}\varepsilon A\right)_{z+\Delta z}$$

$$4.1$$

Se a área da seção transversal é constante, diferenciando, obtém-se:

$$\frac{d}{dZ} \left( \rho_g V_g \varepsilon \right) = 0 \tag{4.2}$$

#### 4.1.2 Fase sólida

Realizando um balanço de massa para a fase sólida no volume de controle na Figura 3.1, pode-se concluir que os termos de geração e acumulação de matéria desaparecem do balanço e se obtém (isto só para o caso em que o sólido é um catalisador e não se consome na reação):

$$\left(\rho_{p}V_{p}\left(1-\varepsilon\right)A\right)_{z} = \left(\rho_{p}V_{p}\left(1-\varepsilon\right)A\right)_{z+\Delta z}$$
4.3

Se a área da seção transversal é constante, diferenciando obtém-se:

$$\frac{d}{dZ} \left( \rho_p V_p \left( 1 - \varepsilon \right) \right) = 0 \tag{4.4}$$

# 4.2 Balanços de quantidade de movimento

$$\begin{bmatrix} Taxa \text{ de momentum} \\ que \text{ entra} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} Taxa \text{ de momentum} \\ que \text{ sai} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Soma \text{ de forças que} \\ atuam \text{ sobre o sistema} \end{bmatrix} = 0$$

#### 4.2.1 Fase gasosa

Realizando um balanço de quantidade de movimento para a fase gasosa no volume de controle que se mostra na Figura 3.1, e considerando as forças que se mostram na mesma figura, tem-se que a taxa de quantidade de movimento que entra e que sai vem dada pelo produto da vazão mássica de gás e sua velocidade. As forças que atuam são: as forças de pressão do gás, o peso, as forças devidas ao atrito com as paredes do tubo e a força de arraste exercida pelas partículas sobre o gás. Nesta ordem aparecem na parte direita da Equação 4.5:

$$\begin{bmatrix} \left(\rho_{g}V_{g}\varepsilon A\right)V_{g} \end{bmatrix}_{z} - \begin{bmatrix} \left(\rho_{g}V_{g}\varepsilon A\right)V_{g} \end{bmatrix}_{z+\Delta z} = \left(AP\right)_{z+\Delta z} - \left(AP\right)_{z} - \left(\rho_{g}\varepsilon A\Delta Z\right)g + F_{fg}A\Delta Z + F_{D}A\Delta Z$$

$$4.5$$

Em que  $F_{fg}$  e  $F_D$  são as forças (por unidade de volume de tubo) de atrito gás-parede e de arraste partícula-gás respectivamente. Reorganizando, e estimando o limite quando  $\Delta Z$  tende a zero:

$$\frac{d}{dZ}\left(\left(\rho_{g}V_{g}\varepsilon\right)V_{g}\right) = -\frac{dP}{dZ} + \varepsilon\rho_{g}g - F_{fg} - F_{D}$$

$$4.6$$

Define-se a densidade de fluxo mássico de gás (constante) como:

$$G_g = \rho_g V_g \varepsilon$$

Ao substituir a Equação 4.7 na Equação 4.6 obtém-se:

$$G_g \frac{dV_g}{dZ} = -\frac{dP}{dZ} + \mathcal{E}\rho_g g - F_{fg} - F_D$$

$$4.8$$

Define-se a velocidade superficial do gás como:

$$U_g = \mathcal{E}V_g \tag{4.9}$$

Então, usando a Equação 4.9, pode-se calcular a derivada da velocidade intersticial do gás:

$$\frac{dV_g}{dZ} = \frac{d}{dZ} \left( \frac{U_g}{\varepsilon} \right) = \frac{1}{\varepsilon} \frac{dU_g}{dZ} - \frac{U_g}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dZ}$$

$$4.10$$

Isolando o gradiente de pressão da Equação 4.8 e substituindo na Equação 4.10, obtém-se:

$$\frac{dP}{dZ} = \varepsilon \rho_g g - G_g \left[ \frac{1}{\varepsilon} \frac{dU_g}{dZ} - \frac{U_g}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dZ} \right] - F_{fg} - F_D$$

$$4.11$$

#### 4.2.2 Fase sólida

De igual forma como se realizou com a fase gasosa, mas considerando neste caso que não existe influência das forças devidas à pressão do gás, o balanço de forças considera: peso do sólido, força de sustentação (empuxo ou de Arquimedes) do gás sobre a partícula, força de atrito das partículas com a parede do tubo e a força de arraste do gás sobre a partícula, obtém-se:

$$\left[ \left( \rho_{p} V_{p} \left( 1 - \varepsilon \right) A \right) V_{p} \right]_{z} - \left[ \left( \rho_{p} V_{p} \left( 1 - \varepsilon \right) A \right) V_{p} \right]_{z + \Delta z} = - \left( \rho_{p} \left( 1 - \varepsilon \right) A \Delta Z \right) g + \left( \rho_{g} \left( 1 - \varepsilon \right) A \Delta Z \right) g + F_{fp} A \Delta Z - F_{D} A \Delta Z \right]$$

$$4.12$$

Em que  $F_{fp}$  e  $F_D$  são as forças (por unidade de volume de tubo) de atrito partículaparede e de arraste gás-partícula respectivamente. Quando  $\Delta Z$  tende a zero:

$$\frac{d}{dZ}\left(\left(\rho_{p}V_{p}\left(1-\varepsilon\right)\right)V_{p}\right)=\left(1-\varepsilon\right)\left(\rho_{p}-\rho_{g}\right)g-F_{fp}+F_{D}$$

$$4.13$$

Define-se a densidade de fluxo mássico de sólido (constante) como:

$$G_s = \rho_p V_p \left( 1 - \mathcal{E} \right) \tag{4.14}$$

Ao substituir a Equação 4.14 na Equação 4.13, obtém-se:

$$G_s \frac{dV_p}{dZ} = (1 - \varepsilon) \left( \rho_p - \rho_g \right) g - F_{fp} + F_D$$

$$4.15$$

Isolando da Equação 4.14 a velocidade da partícula, tem-se:

$$V_p = \frac{G_s}{\rho_p \left(1 - \varepsilon\right)}$$

$$4.16$$

Derivando em relação a Z, sabendo que  $G_s$  e  $\rho_p$  permanecem constantes:

$$\frac{dV_p}{dZ} = \left[\frac{G_s}{\rho_p \left(1 - \varepsilon\right)^2}\right] \frac{d\varepsilon}{dZ}$$

$$4.17$$

Substituindo a Equação 4.17 na Equação 4.15 obtém-se a variação da porosidade ao longo do reator *downer*, o que demonstra que a variação da porosidade ao longo do reator é governada pelo balanço de quantidade de movimento para a fase sólida:

$$\frac{d\varepsilon}{dZ} = \left[\frac{\rho_p \left(1-\varepsilon\right)^2}{G_s^2}\right] \left[ (1-\varepsilon) \left(\rho_p - \rho_g\right) g - F_{fp} + F_D \right]$$

$$4.18$$

# 4.3 Balanços molares de matéria

O balanço molar de matéria é dado pela seguinte expressão:

 $\begin{bmatrix} Vazão molar \\ que entra \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Vazão molar \\ gerada por reação \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Vazão molar \\ que sai \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Taxa de acumulação \\ molar no sistema \end{bmatrix}$ 

Ao aplicar o balanço molar para o componente *i* na fase gasosa no volume de controle da Figura 3.1, assumindo fluxo pistão, obtém-se:

$$(F_i)_z + [r_i \rho_p (1 - \varepsilon)] (A\Delta Z) = (F_i)_{z + \Delta z}$$

$$4.19$$

Em que  $r_i$  é a velocidade (Global liquida no caso de reações múltiplas) de geração por reação química do componente *i*. Reorganizando a Equação 4.19 e calculando o limite quando  $\Delta Z$  tende a zero, obtém-se:

$$\frac{dF_i}{dZ} = r_i \rho_p \left(1 - \varepsilon\right) A \tag{4.20}$$

Se um componente é inerte (não reage), a sua velocidade de reação será zero e a sua vazão molar permanecerá constante. Para os componentes que reagem, a velocidade de reação é uma função da temperatura e das concentrações. A Equação 4.20 é escrita para cada componente.

#### 4.3.1 Equação de estado para a fase gasosa

Segundo a termodinâmica, existe uma relação de funcionalidade entre as variáveis de estado da fase gasosa que vincula a pressão, a temperatura, e a concentração, denominada equação de estado. Supondo que o gás se comporta idealmente, pode-se escrever:

$$PQ = F_{tot}RT \tag{4.21}$$

Em que Q é a vazão volumétrica de gás,  $F_{tot}$  é o fluxo molar total de gás em um ponto qualquer do reator e R é a constante universal dos gases. A vazão mássica total de gás é dada por:

$$M_{tot} = \rho_g V_g \mathcal{E} A = \rho_g U_g A \tag{4.22}$$

Portanto, a vazão volumétrica pode-se escrever como:

$$Q = U_g A \tag{4.23}$$

Substituindo a Equação 4.23 na Equação 4.21 e reorganizando, obtém-se:

$$U_g = \frac{F_{tot}RT}{PA}$$

$$4.24$$

Derivando em relação a Z e supondo que a temperatura e a área da seção transversal do tubo permanecem constantes, obtém-se:

$$\frac{dU_g}{dZ} = \frac{1}{P} \left[ \left( \frac{RT}{A} \right) \frac{dF_{tot}}{dZ} - U_g \frac{dP}{dZ} \right]$$

$$4.25$$

Em que o gradiente de pressão que aparece no membro à direita está representado pela Equação 4.11; o gradiente da vazão molar total de gás é:

$$\frac{dF_{tot}}{dZ} = \sum_{i=1}^{C} \frac{dF_i}{dZ}$$

$$4.26$$

A somatória do membro à direita esta representada pelas derivadas da Equação 4.20. Por necessidade de codificação do modelo, manipulam-se algebricamente as Equações 4.11 e 4.25, para obter:

$$\frac{dU_{g}}{dZ} = \frac{\left(\frac{RT}{PA}\right)\frac{dF_{tot}}{dZ} - \left(\frac{U_{g}}{P}\right)\left(\varepsilon\rho_{g}g - F_{fg} - F_{D} + \left(\frac{G_{g}U_{g}}{\varepsilon^{2}}\right)\frac{d\varepsilon}{dZ}\right)}{1 - \left(\frac{G_{g}U_{g}}{P\varepsilon}\right)}$$

$$4.27$$

## 4.3.2 Equações empíricas para as forças de fricção e arraste

#### Força de atrito entre o gás e a parede

Em função do número de Reynolds do gás, pode-se correlacionar o fator de atrito de *Fanning* entre o gás e a parede do reator, dependendo do regime de escoamento:

$$\operatorname{Re}_{g} = \frac{DV_{g}\rho_{g}}{\mu_{g}}$$

$$4.28$$

Propõe-se o uso das correlações de Blasius e Drew-Koo-McAdams para regime laminar e turbulento respectivamente (Kakaç & Liu, 2002):

$$f_{g} = \frac{16}{\text{Re}_{g}} \qquad \text{para } \text{Re}_{g} \le 4*10^{3}$$
  

$$f_{g} = 0,0014+0,125\text{Re}_{g}^{-0.32} \qquad \text{para } \text{Re}_{g} > 4*10^{3}$$
4.29

A força de atrito (por unidade de volume do tubo) entre o gás e a parede do tubo é dada por:

$$F_{fg} = \frac{1}{2D} f_g \rho_g \varepsilon V_g^2$$

$$4.30$$

#### Força de atrito entre as partículas e a parede.

Diversas correlações foram propostas para correlacionar o fator de atrito entre as partículas de um leito fluidizado e a parede do recipiente, utilizando várias combinações das variáveis fluidodinâmicas e estruturais (Capes & Nakamura, 1973; Ratnayake, 2005; Chen *et al.*, 2006). Entre as mais importantes que foram propostas para o reator *downer* encontram-se a correlação de Konno & Saito (1969) e a correlação de Yang (1978). Segundo Konno & Saito (Halbgewachs, 1999; Deng *et al.*, 2002), o fator de atrito entre as partículas sólidas e a parede do duto é obtido em função do diâmetro do tubo e da velocidade da partícula de acordo com a correlação:

$$f_p = 0,0285 \frac{\sqrt{gD}}{V_p}$$

$$4.31$$

A correlação de Yang (1978) é um modelo semiempírico mais completo que a equação de Konno & Saito (1969); ela correlaciona o fator de atrito com a velocidade terminal ( $V_t$ ) das partículas e o diâmetro do tubo (*D*):

$$\mathbf{V}_{t} = \sqrt{\left(g - \frac{f_{p}V_{p}^{2}}{2D}\right)\left(\frac{4d_{p}\left(\boldsymbol{\rho}_{p} - \boldsymbol{\rho}_{g}\right)}{3C_{D}\boldsymbol{\rho}_{g}}\right)}$$

$$4.32$$

$$\operatorname{Re}_{t} = \frac{d_{p}V_{t}\rho_{g}}{\mu_{g}}$$

$$4.33$$

O número de Reynolds da partícula é definido como:

$$\operatorname{Re}_{p} = \frac{d_{p} \left| V_{g} - V_{p} \right| \rho_{g}}{\mu_{g}}$$

$$4.34$$

$$f_{p} = 0,01025 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^{3}} \left( \frac{(1-\varepsilon) \operatorname{Re}_{t}}{\operatorname{Re}_{p}} \right)^{-1,021}$$

$$4.35$$

Devido à forma complexa da correlação, requer-se uma solução numérica iterativa das Equações 4.32 a 4.35 para se calcular  $f_p$ . A força de atrito (por unidade de volume de tubo) entre as partículas e a parede do tubo se calcula com a seguinte expressão:

$$F_{fp} = \frac{1}{2D} f_p \rho_p (1 - \varepsilon) V_p^2$$

$$4.36$$

#### Força de arraste entre o gás e as partículas

É conhecida a correlação para o coeficiente de arraste entre um gás estagnado e uma partícula isolada (Bird *et al.*, 1960; Bai *et al.*, 1997; Bolkan *et al.*, 1994; Bolkan *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2006) como função do número de Reynolds da partícula (Equação 4.34):

$$C_{D_{s}} = \frac{24}{\text{Re}_{p}}, \text{ para Re}_{p} < 1$$

$$C_{D_{s}} = \frac{18,5}{\text{Re}_{p}^{-3/5}}, \text{ para } 1 \le \text{Re}_{p} \ge 1000$$

$$4.37$$

$$C_{D_{s}} = 0,44, \text{ para Re}_{p} > 1000$$

No entanto, para o caso de um leito fluidizado não se tem uma partícula isolada, mas sim um grupo de partículas que interagem em seu movimento através da corrente de gás. Para ter em conta estes efeitos, várias correlações empíricas foram propostas (Massarani, 2001; Mostoufi & Chaouki, 2004). O modelo de Halbgewachs (1999) corrige o coeficiente de arraste da partícula isolada, utilizando a porosidade e uma constante ajustada empiricamente *n*, segundo a Equação 4.38 (o autor sugeriu um valor de n = 680):

$$C_D = \left(\mathcal{E}^n\right) C_{D_s} \tag{4.38}$$

O modelo de Deng *et al.* (2004), corrige o coeficiente de arraste da partícula isolada mediante uma correlação empírica que inclui a razão de fluxos de gás e sólido e o número de Froude para as partículas, junto com uma constante ajustada empiricamente n (o autor sugeriu o valor de n = 14,1):

$$m = \frac{G_s}{G_g}$$

$$Fr = \frac{U_s}{\sqrt{gd_p}}$$

$$4.39$$

$$C_D = nC_{D_s} \left(\frac{1 + \frac{2,78}{m}}{Fr}\right)$$

$$4.41$$

A força de arraste entre as partículas e o gás é calculada de acordo com a expressão:

$$F_d = C_D \frac{1}{2} \rho_g \left( V_g - V_p \right)^2 A_p$$

$$4.42$$

A relação área/volume de uma partícula esférica de diâmetro  $d_p$  é dada por:

$$\frac{A_p}{\hat{V}_p} = \frac{3}{2d_p}$$

$$4.43$$

Portanto, a força de arraste por unidade de volume de partícula é:

$$F_{d}' = C_{D} \frac{3}{4} \frac{\rho_{g}}{d_{p}} \left( V_{g} - V_{p} \right)^{2}$$
4.44

E ao se multiplicar por  $(1-\varepsilon)$ , a fração volumétrica de sólidos, obtém-se a força de arraste por unidade de volume do tubo:

$$F_D = \frac{3}{4} \frac{C_D}{d_p} (1 - \varepsilon) \rho_g \left| V_g - V_p \right| \left( V_g - V_p \right)$$

$$4.45$$

Em que o sinal desta força está determinado pelo sinal resultante da diferença de velocidades entre o gás e a partícula. Também este sinal determina a direção da força de arraste.

#### 4.3.3 Algoritmo de solução do modelo

Conta-se com um modelo matemático que descreve o desempenho fluidodinâmico de um reator *downer* em estado estacionário. As variáveis dependentes do modelo são: a porosidade do leito ( $\varepsilon$ ), a velocidade superficial do gás (Ug), a pressão do gás (P) e as vazões molares dos componentes gasosos ( $F_i$ ), cuja variação ao longo do reator vem descrita por um conjunto de equações diferenciais ordinárias acopladas:

$$\frac{d\varepsilon}{dZ} = \left[\frac{\rho_p \left(1-\varepsilon\right)^2}{G_s^2}\right] \left[\left(1-\varepsilon\right)\left(\rho_p - \rho_g\right)g - 4.18\right]$$

$$\frac{dU_g}{dZ} = \frac{\left(\frac{RT}{PA}\right)\frac{dF_{tot}}{dZ} - \left(\frac{U_g}{P}\right)\left(\varepsilon\rho_g g - F_{fg} - F_D + \left(\frac{G_g U_g}{\varepsilon^2}\right)\frac{d\varepsilon}{dZ}\right)}{1 - \left(\frac{G_g U_g}{P\varepsilon}\right)}$$

$$4.27$$

$$\frac{dP}{dZ} = \varepsilon \rho_g g - F_{fg} - F_D - G_g \left[ \frac{1}{\varepsilon} \frac{dU_g}{dZ} - \frac{U_g}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dZ} \right]$$

$$4.11$$

$$\frac{dF_i}{dZ} = r_i \rho_p \left(1 - \varepsilon\right) A \tag{4.20}$$

$$\frac{dF_{tot}}{dZ} = \sum_{i=1}^{C} \frac{dF_i}{dZ}$$

$$4.26$$

É necessário especificar os valores iniciais (primeiramente) das variáveis dependentes no topo de reator, quando Z = 0. A integração se realiza numericamente utilizando um método de integração do tipo *Runge-Kutta*. A velocidade das partículas pode então ser calculada pela Equação 4.16:

$$V_p = \frac{G_s}{\rho_p \left(1 - \varepsilon\right)} \tag{4.16}$$

As forças volumétricas de atrito e de arraste são dadas pelas Equações 4.30 e 4.36, usando-se as correspondentes correlações para os fatores de atrito e o coeficiente de arraste:

$$F_{fg} = \frac{1}{2D} f_g \rho_g \varepsilon V_g^2$$

$$4.30$$

$$F_{fp} = \frac{1}{2D} f_p \rho_p (1 - \varepsilon) V_p^2$$

$$4.36$$

$$F_{D} = \frac{3}{4} \frac{C_{D}}{d_{p}} (1 - \varepsilon) \rho_{g} \left| V_{g} - V_{p} \right| \left( V_{g} - V_{p} \right)$$

$$4.45$$

O procedimento de cálculo para a solução do modelo se apresenta no Anexo (algoritmo A). O modelo e o algoritmo foram codificados no software Matlab7®. Programaram-se os métodos numéricos de *Runge-Kutta* de quarta ordem de passo adaptativo para resolver equações diferenciais rígidas e utilizou-se o método de *Newton-Raphson* para resolver as raízes das equações não-lineares. A viscosidade do gás foi calculada em função da temperatura, a pressão e a composição ao longo do reator usando o método de Lucas (Pôling *et al.*, 2001).

#### 4.4 Modelo fluidodinâmico do reator riser.

Na literatura o reator *riser* é estudado como uma mistura gás-sólido diluída que escoa em forma ascendente no centro do *riser* observando-se uma parte mais densa de partículas na parede; este tipo de escoamento é chamado de "centro-anular" (*core-annulus*), descrito por Berruti e Kalogerakis (1989). Observações experimentais em reatores *riser* indicam que a velocidade intersticial do gás excede a velocidade da partícula. Esta diferença é usualmente descrita em termos de um fator de deslizamento (*slip factor*), definido como a razão entre a velocidade intersticial do gás e a velocidade media das partículas.

$$\varphi = \frac{U_g}{\varepsilon V_p}$$
4.46

Matsen (1976) estimou um valor de 2 para o fator de deslizamento para o processo FCC em reatores *riser*. Para o estudo da fluidodinâmica do reator *riser* neste projeto, utilizou-se a correlação empírica apresentada por Patience *et al.* 1992.

$$\varphi = \frac{U_g}{\varepsilon V_p} = 1 + \frac{5.6}{Fr} + 0.47 F r_t^{0.47}$$

$$4.47$$

Em que:

$$Fr = \frac{U_g}{\sqrt{gD}}$$

$$4.48$$

$$Fr = \frac{V_t}{\sqrt{gD}}$$

$$4.49$$

A velocidade media da partícula pode ser estimada pela Equação 4.16:

$$V_p = \frac{G_s}{\rho_p \left(1 - \varepsilon\right)} \tag{4.16}$$

Combinando as Equações 4.16 e 4.51, é possível chegar à equação que descreve a porosidade do leito como função das propriedades do sistema:

$$\varepsilon = 1 - \frac{Gs\varphi}{U_g \rho_p + Gs\varphi}$$

$$4.50$$

# 4.5 Ajuste do modelo a dados experimentais mediante a otimização de um parâmetro empírico

A validação de um modelo matemático consiste na comparação com dados reais obtidos experimentalmente, para estabelecer em que medida é capaz de reproduzi-los. Com os modelos semiempíricos, como os aqui tratados, é comum ajustar uma ou mais das constantes empíricas do modelo de tal forma que se consiga o melhor ajuste de dados experimentais disponíveis. Isto se consegue formulando um problema de otimização para uma função objetivo. Esta função objetivo mede o desvio das predições do modelo com respeito aos dados experimentais, em que a variável ou variáveis independentes são as constantes empíricas.

Assim, para cada conjunto de dados experimentais disponíveis, o objetivo é encontrar o valor ótimo dos parâmetros empíricos. Os valores ótimos dos parâmetros encontrados para cada conjunto de dados podem depois correlacionar-se em função das diferentes condições de operação, em que foram medidos os dados experimentais. Geralmente, o problema de otimização requer uma solução numérica cuja complexidade dependerá do número de parâmetros a otimizar e da complexidade do mesmo modelo matemático que prediz o fenômeno. Uma vez conseguido isto, conta-se com um modelo com capacidades previsivas ótimas, para interpolar no intervalo de condições de operação dos dados experimentais. A capacidade previsiva do modelo para as condições afastadas daquelas para as quais se ajustaram as constantes é incerta e geralmente não é recomendável.

# 4.6 Resultados da fluidodinâmica

#### 4.6.1 Dados experimentais

Empregaram-se os dados experimentais obtidos por Zhang (1999, 2000), quem desenvolveu um estudo sobre a fluidodinâmica do reator *downer*. As características do equipamento e do procedimento experimental foram amplamente detalhados em diferentes publicações (Zhang, 1999 e 2000, Deng *et al.*, 2004; Mostoufi, 2006). As condições de operação e parâmetros estruturais do sistema experimental reportado por Zhang (1999, 2000) estão apresentados na

Tabela 4.1, e os dados de fração de sólidos e velocidade de partícula (média na seção transversal) ao longo do reator para diferentes combinações de fluxo de sólidos e velocidade superficial do gás mostram-se na Tabela 4.2.

Símbolo	Nome	Valor	Unidades
$\mathcal{E}_{o}$	Porosidade do leito na entrada <sup>1</sup>	0,6	$m^3_{gas} / m^3_{tubo}$
$P_o$	Pressão do gás na entrada	125000	Pa
Т	Temperatura - constante -	293,15	Κ
$ ho_p$	Densidade do sólido <sup>2</sup>	1500	kg / m <sup>3</sup>
$d_p$	Diâmetro (médio) da partícula	$6,7x10^{-7}$	m
D	Diâmetro do reator -constante- <sup>3</sup>	0,1	m
L	Comprimento ou altura do reator (m)	9,3	m
Gás usado	Ar a 75% de umidade relativa		
Y°_02	Fração molar de oxigênio na entrada	0,20704	-
Y° <sub>N2</sub>	Fração molar de nitrogênio na entrada	0,77886	-
Y <sup>o</sup> <sub>H2O</sub>	Fração molar de água na entrada	0,01410	-

Tabela 4.1 Condições experimentais de operação para os ensaios fluidodinâmicos em um reator *downer*, segundo Zhang (1999).

1. Porosidade mínima de fluidização no leito fluidizado alimentador

2. Partículas de catalisador para FCC, com densidade *bulk* de 850 kg /  $m^3$ 

3. O reator foi construído de material acrílico

	Conjunto 1		Conjunto 2		Conjunto 3		Conjunto 4	
	Ug = 3,7 (m/s)		Ug = 5,7 (m/s)		Ug = 7,2  (m/s)		Ug = 8, 1  (m/s)	
	$Gs = 101 \; (\text{kg /m}^2 \text{s})$		$Gs = 101(\text{kg/m}^2 \text{s})$		$Gs = 101 \; (\text{kg /m}^2 \text{s})$		$Gs = 101 \text{ (kg/m}^2$ s)	
Ζ	$\mathcal{E}_{s}$	$V_p$	$\mathcal{E}_{s}$	$V_p$	$\mathcal{E}_{s}$	$V_p$	$\mathcal{E}_{s}$	$V_p$
0,0200	0,0190	4,0550	0,0205	4,0070	0,0192	4,1210	0,0179	4,6300
0,5120	0,0149	5,2350	0,0135	5,9860	0,0117	6,9180	0,0121	7,1330
1,1980	0,0117	6,2030	0,0116	6,8440	0,0094	7,9270	0,0094	8,2580
2,1120	0,0106	6,5100	0,0089	7,7100	0,0077	8,4390	0,0078	8,5770
4,3980	0,0098	7,0240	0,0087	7,8520	0,0072	9,0950	0,0065	9,6690
6,2270	0,0100	7,2500	0,0090	7,8120	0,0069	9,3760	0,0068	9,4860
8,0560	0,0099	7,1850	0,0097	7,8990	0,0071	9,4090	0,0065	10,0700
9,1550	0,0099	7,5900	0,0090	7,8340	0,0066	9,6120	0,0060	10,5000

Tabela 4.2 Dados experimentais de fração de sólidos ( $\varepsilon_s$ ) e velocidade de partícula ( $V_p$ ), para uma vazão gás-sólido em um leito fluidizado circulante de fluxo descendente, segundo Zhang (1999).

	Conjunto 5		Conjunto 6		Conjunto 7		Conjunto 8	
	Ug = 10,2  (m/s)		$Ug = 3,7 ({\rm m/s})$		Ug = 7,3  (m/s)		Ug = 10, 1  (m/s)	
	Gs = 102	$(kg/m^2 s)$	Gs = 49	(kg /m² s)	$Gs = 49 (\mathrm{kg}/\mathrm{m}^2\mathrm{s})$		$Gs = 50 \; (\text{kg}/\text{m}^2 \text{s})$	
Z	$\mathcal{E}_{s}$	$V_p$	$\varepsilon_s$	$V_p$	$\varepsilon_s$	$V_p$	$\varepsilon_s$	$V_p$
0,0200	0,0153	4,5230	0,0096	4,0570	0,0081	4,9710	0,0098	4,6320
0,5120	0,0107	7,3490	0,0066	6,0730	0,0052	7,4170	0,0056	8,5670
1,1980	0,0088	9,6750	0,0064	6,1730	0,0047	7,9680	0,0045	9,9630
2,1120	0,0075	10,4120	0,0058	6,5050	0,0042	8,6380	0,0040	10,2380
4,3980	0,0063	10,7920	0,0052	6,5520	0,0041	8,7970	0,0034	10,2270
6,2270	0,0064	10,9220	0,0052	6,6790	0,0040	8,5940	0,0033	10,3400
8,0560	0,0064	11,1350	0,0054	6,3860	0,0039	8,9780	0,0034	10,5360
9,1550	0,0063	11,4450	0,0051	6,5580	0,0039	8,8450	0,0033	10,8950
	Conj	unto 9	Conjunto 10		Conjunto 11			
	Ug = 3	3,7 (m/s)	Ug = 7,2  (m/s)		Ug = 10,2  (m/s)			
	Gs = 194	(kg /m² s)	Gs = 208	3 (kg /m² s)	$Gs = 205  (\text{kg} /\text{m}^2 \text{s})$		-	
Z	$\mathcal{E}_{s}$	$V_p$	$\varepsilon_s$	$V_p$	$\varepsilon_s$	$V_p$		
0,0200	0,0331	3,8970	0,0336	4,3270	0,0300	4,7310		
0,5120	0,0242	5,1120	0,0213	6,8790	0,0176	7,2360		
1,1980	0,0203	6,4520	0,0183	7,4990	0,0162	8,9480		
2,1120	0,0191	6,7320	0,0166	7,9730	0,0136	10,0070		
4,3980	0,0166	7,8880	0,0148	9,5940	0,0128	10,7800		
6,2270	0,0168	8,0960	0,0140	9,9520	0,0123	11,2560		
8,0560	0,0158	7,9240	0,0140	10,4160	0,0111	11,7150	1	
9,1550	0,0166	8,3060	0,0137	10,7190	0,0108	11,8200		

Tabela 4.3 (continuação)

#### 4.6.2 Influência das correlações empíricas sobre o ajuste do modelo

Neste trabalho foi analisada a influência das correlações empíricas de Konno & Saito (1969) e Yang (1978) no fator de atrito sólido-parede, e as correlações propostas por Halbgewachs (2001) e Deng *et al.* (2004) no coeficiente de arraste partícula-gás. Em geral, diferentes testes de simulação realizados para este estudo revelaram que, para os dados experimentais aqui tratados,

Tabela 4.1 e Tabela 4.2, o ajuste do modelo com os dados experimentais é pobre para todas as condições experimentais (conjuntos de dados 1 a 11). Pôde-se concluir que com qualquer das duas correlações para o fator de atrito partícula-parede se obtêm resultados semelhantes, o que indica que tanto a correlação de Konno & Saito (1969) como a de Yang (1978) proporcionam valores semelhantes deste parâmetro, sendo a única diferença o tempo de cálculo devido à necessidade de iterar no segundo caso. Também se pôde determinar que a correlação de Capes e Nakamura (1973) prediz valores (não mostrados neste trabalho) muito afastados dos dados experimentais. Com respeito às correlações apresentadas por Halbgewachs (2001) e Deng *et al.* (2004) para o coeficiente de arraste partícula-gás, determinou-se que ambas as correlações subestimam a fração (retenção) de sólido e a velocidade de partícula perto da entrada do reator, na zona de aceleração rápida. Ao usar estas correlações, o modelo prediz variações contínuas (embora desviadas consideravelmente dos dados experimentais), a valores baixos de velocidade superficial inicial do gás (Ug) e valores altos da densidade de fluxo mássico de sólido (Gs). Na apresenta na Figura 4.2a, apresentam-se os dados experimentais e a simulação do modelo.



Figura 4.2a Comparação do efeito das correlações de Halbgewachs (2001) e Deng *et al.*,(2004) para o coeficiente de arraste partícula-gás na simulação do modelo e ajuste com os dados experimentais. Esquerda: fração de sólidos *vs*.o comprimento do reator desde a entrada. Direita: velocidade de partícula *vs*.o comprimento do reator desde a entrada. Velocidade inicial do gás 3,7 m/s e densidade de fluxo de sólido 101 kg /  $m^2$ s. ( $\circ$ ) dados experimentais, (-) correlação de Deng, (--) correlação de Halbgewachs.



Figura 4.2b Comparação do efeito das correlações de Halbgewachs (2001) e Deng *et al.* (2004) para o coeficiente de arraste partícula-gás na simulação do modelo e ajuste com os dados experimentais. Esquerda: fração de sólidos *vs*.o comprimento do reator desde a entrada. Direita: velocidade de partícula contra a *vs*.o comprimento do reator desde a entrada. Velocidade inicial do gás 10,1 m/s e densidade de fluxo de sólido 50 kg /  $m^2$ s. ( $\circ$ ) dados experimentais, (-) correlação de Deng, (--) correlação de Halbgewachs.

Da Figura 4.2a também se pode concluir que a correlação de Deng representa apropriadamente o desenvolvimento do escoamento, definindo-se claramente as zonas de aceleração rápida, a zona de aceleração lenta e a região completamente desenvolvida. Na zona de fluxo desenvolvido, a correlação de Deng subestima significativamente o valor da fração de sólidos e sobreestima a velocidade da partícula. Embora na zona da entrada o modelo prediz adequadamente bem os dados experimentais, aparecem algumas diferenças na zona de aceleração rápida, isto é, quando a velocidade do gás é maior do que a da partícula. O uso da correlação de Halbgewachs dá lugar a superestimações da fração de sólido e subestimação da velocidade de partícula nas zonas de aceleração rápida e lenta. Por conseguinte, enquanto uma correlação funciona bem em uma zona, a outra não. Isto sugere que se poderia obter um melhor ajuste do modelo com os dados experimentais combinando, de alguma forma, estas duas correlações.

A Figura 4.2b apresenta os resultados obtidos para alta velocidade superficial inicial do gás e baixa densidade de fluxo mássico de sólido. Aqui se observa que a correlação de Deng se ajusta bem na zona de aceleração rápida, mas depois dá lugar a instabilidade do modelo. Por outro lado, a correlação de Halbgewachs leva o modelo a ajustar bastante bem aos dados experimentais só na zona de fluxo desenvolvido. Adicionalmente, a correlação de Halbgewachs não ocasiona nenhum tipo de oscilação da solução. Isto novamente sugere uma combinação de ambas as correlações para melhorar o ajuste, assunto que é abordado na seguinte seção. Na Figura 4.2c se apresentam os resultados obtidos para baixa velocidade superficial inicial do gás e baixa densidade de fluxo mássico de sólido. Neste caso, a correlação de Deng dá lugar a predições pobres da velocidade de partícula ao longo de todo o reator, proporcionando valores menores que os observados. A correlação de Halbgewachs, por sua vez, adequa-se bastante bem aos dados na zona de fluxo desenvolvido para a zona média e final do reator.



**Figura 4.2**c Comparação do efeito das correlações de Halbgewachs (2001) e Deng *et al.*(2004) para o coeficiente de arraste partículagás na simulação do modelo e ajuste com os dados experimentais. Esquerda: fração de sólidos *vs.*o comprimento do reator desde a entrada. Direita: velocidade de partícula *vs.*o comprimento do reator desde a entrada. Velocidade inicial do gás 3,7 m/s e densidade de fluxo de sólido 49 kg /  $m^2$ s. ( $\circ$ ) dados experimentais, (-) correlação de Deng, (--) correlação de Halbgewachs.

As Figuras 4.1d e 4.1e mostram os resultados para os valores mais altos da velocidade superficial inicial e densidade de fluxo de sólidos. Nestes casos se observa uma notável melhora usando a correlação utilizada por Deng na zona de aceleração lenta e na zona de fluxo desenvolvido, sobretudo quando a densidade de fluxo de sólido é a mais alta (Figura 4.2e), enquanto a correlação de Halbgewachs subestima significativamente os valores da velocidade da particula em toda a altura do reator (Figura 4e). Quando a densidade de fluxo mássico tem um valor médio (Figura 4.2d), a correlação de Halbgewachs descreve excelentemente os dados exclusivamente na zona de fluxo desenvolvido. Pode-se concluir que ambos os modelos sobreestimam a predição da fração de sólido e subestima a velocidade de partículas na zona mais próxima na entrada, onde, segundo os dados experimentais, as mudanças são muito rápidas. No entanto, pode-se dizer que a correlação de Deng prediz melhor que a correlação de Halbgewachs nas zonas de aceleração em todo o intervalo de velocidades superficiais e densidade de fluxo de sólidos. A zona de aceleração lenta é bastante difícil de reproduzir.

Na zona do fluxo desenvolvido, na parte média e final do reator, a correlação de Deng não se ajusta bem aos dados, apresentando um comportamento do tipo oscilatório quando a velocidade superficial do gás é alta e a densidade de fluxo de sólido é média, predizendo valores menores aos observados em outros casos. Só se consegue um bom ajuste quando a densidade de fluxo mássico e a velocidade superficial são as mais altas. Nesta mesma zona de fluxo desenvolvido, a correlação de Halbgewachs é mais efetiva para descrever os dados experimentais, sobretudo se a velocidade superficial do gás não é muito baixa. Isto mostra que é conveniente usar a correlação de Deng na zona de aceleração rápida (quando a velocidade do gás é maior do que a da partícula) e usar a correlação de Halbgewachs no resto do reator exceto quando a densidade de fluxo mássico de sólido e a velocidade superficial são ambas altas, caso em que se pode usar a equação de Deng.

As observações e investigações feitas demonstram a complexidade do fenômeno e a dificuldade de predizê-lo em todo o intervalo de condições de operação e zonas do reator usando correlações empíricas.


**Figura 4.2**d Comparação do efeito das correlações de Halbgewachs (2001) e Deng *et al.*(2004) para o coeficiente de arraste partícula-gás na simulação do modelo e ajuste com os dados experimentais. Esquerda: fração de sólidos *vs.*o comprimento do reator desde a entrada. Direita: velocidade de partícula *vs.*o comprimento do reator desde a entrada. Velocidade inicial do gás 10,2 m/s e densidade de fluxo de sólido 102 kg /  $m^2s.$  ( $\circ$ ) dados experimentais, (-) correlação de Deng, (--) correlação de Halbgewachs.



**Figura 4.2e** Comparação do efeito das correlações de Halbgewachs (2001) e Deng *et al.*(2004) para o coeficiente de arraste partícula-gás na simulação do modelo e ajuste com os dados experimentais. Esquerda: fração de sólidos *vs.*o comprimento do reator desde a entrada. Direita: velocidade de partícula *vs.*o comprimento do reator desde a entrada. Velocidade inicial do gás 10,2 m/s e densidade de fluxo de sólido 205 kg / m2s. ( $\circ$ ) dados experimentais, (-) correlação de Deng, (--) correlação de Halbgewachs.

#### 4.6.3 Otimização de um parâmetro empírico do modelo

De acordo com o analisado na seção anterior, em que se usaram as correlações para calcular o coeficiente de arraste gás-partícula indicadas por Halbgewachs (2001) e Deng *et al.* (2004), foi proposta uma combinação destas duas correlações junto com a otimização de uma das suas constantes empíricas, procurando melhorar a capacidade do modelo para ajustar-se a todos os dados experimentais aqui analisados (Tabela 4.2). Devido a que a correlação de Deng mostrou maior capacidade de modelar apropriadamente a zona inicial do reator, propõe-se usar esta correlação, (Equação 4.41), naqueles pontos em que a velocidade intersticial do gás é maior do que a velocidade das partículas (zona de aceleração rápida). Também foi proposto deixar o valor da constante  $n_1$  como um valor a ajustar usando os dados experimentais:

$$C_{D} = n_{1}C_{D_{s}}\left(\frac{1+\frac{2,78}{m}}{Fr}\right), \qquad V_{g} > V_{p}$$
 4.41

Por outro lado, propõe-se usar a correlação de Halbgewachs, Equação 4.38, naqueles pontos do reator onde a velocidade das partículas é igual ou superior à velocidade intersticial do gás, e ajustar o valor do constante  $n_2$  de acordo com os dados experimentais:

$$C_D = \left(\mathcal{E}^{n_2}\right) C_{D_s}, \qquad V_p \ge V_g \qquad 4.38$$

Neste trabalho se propõe um ajuste do modelo fluidodinâmico proposto com os dados experimentais obtidos por Zhang (1999), apresentados na

Tabela 4.1 e na Tabela 4.2. O problema de otimização consistirá em minimizar uma função objetivo que meça os desvios entre as predições do modelo e os dados experimentais de velocidades de partícula e fração de sólidos. Para evitar cancelamento dos desvios, usa-se uma função de diferença de mínimos quadrados:

$$Fob(n) = \frac{\sum_{j=1}^{N} \left[ \left( V_{p_{cal}} - V_{p_{exp}} \right)_{j}^{2} + \left( \varepsilon_{cal} - \varepsilon_{exp} \right)_{j}^{2} \right]}{N-1}$$

$$4.51$$

Em que a soma se realiza para cada ponto experimental  $j \in N$  representa o número de pontos experimentais para um conjunto de dados. A função a minimizar *Fob*, é função de uma variável n, igual à constante empírica usada nas Equações 4.38 e 4.41, explorando várias situações:

Caso base:	n1 = 14,1; n2 = 680. Não se otimiza;
Caso de otimização 1:	n = n1, a otimizar; $n2 = 680$ ;
Caso de otimização 2:	n = n1 = n2, a otimizar;

O procedimento de otimização está apresentado no Algoritmo B. Os algoritmos A e B foram codificados no software Matlab7®. Nas Figuras 4.2 a, b, c se apresentam os resultados obtidos, em que se comparam os dados experimentais da

Tabela 4.1 e Tabela 4.2 com as predições do modelo usando o valor ótimo do constante *n*, para cada um dos três casos de otimização propostos. Os valores ótimos do constante *n* encontrados para os casos de otimização se apresentam na Tabela 4.4. Conjunto de dados experimentais: Velocidade superficial inicial do gás Ug (m/s), Densidade de fluxo mássico de sólido Gs (kg / m<sup>2</sup> s), n1 ótimo (Caso de otimização 1), n = n1 = n2 ótimo (Caso de otimização 2)

Conjunto de dados experimentais	Velocidade superficial inicial do gás Ug (m / s)	Densidade de fluxo mássico de sólido <i>Gs</i> (kg / m <sup>2</sup> s)	<i>n</i> 1 ótimo (Caso de otimização 1)	$n = n_1 = n_2$ ótimo (Caso de otimização 2)
1	3,7	101	208,2004	417,9187
2	5,7	101	451,8000	415,2134
3	7,2	101	334,3416	-
4	8,1	101	207,2298	464,5798
5	10,2	102	10,2814	38,7520
6	3,7	49	196,9563	532,7479
7	7,3	49	606,5124	-
8	10,1	50	360,6971	-
9	3,7	194	544,7528	263,9232
10	7,2	208	463,6514	365,0703
11	10,2	205	85,2345	35,2397

Tabela 4.4 Valores ótimos da constante empírico n das correlações de Deng *et al.*(2004) e Halbgewachs (2001) para o coeficiente de arraste gás-partícula.

- Não foi possível obter solução numérica

Como se pode observar nas Figuras 4.2 a, b, c, obtêm-se os resultados mais aceitáveis para o caso base nos conjuntos de dados: 3, 4, 5, 6, 7; de forma geral se observa uma subestimação da fração de sólidos na zona de fluxo desenvolvido. O caso de otimização 1, ajustando a constante da correlação de Deng *et al.*(2004), dá lugar a um melhor ajuste na zona de entrada do reator e tende a coincidir com o caso base na zona de saída. No caso dos conjuntos 7 e 8, apresentam-se descontinuidades e comportamentos inesperados da solução do modelo, o qual parece atribuir-se a acumulação de erro numérico e sensibilidade do método de integração utilizada.

O caso da otimização 2, em que se encontra o valor ótimo de n igual para ambas as correlações, mostra-se como uma melhor alternativa já que melhora significativamente o ajuste do modelo com os dados experimentais para os conjuntos de dados em que foi possível encontrar solução para o problema de otimização (conjuntos 1, 2, 4, 5, 9, 10). Para os outros conjuntos não foi possível encontrar solução ou se observou instabilidades e

comportamentos inesperados do modelo que não parecem razoáveis. Este tipo de otimização reproduz melhor os dados experimentais (conjuntos 1 e 9) do que as outras duas opções, sobretudo a baixas velocidades superficiais de gás e densidades de fluxo mássico de sólido médias a altas. À medida que aumenta a velocidade superficial, este modelo sobrestima a zona de entrada do reator.



Figura 4.3a Conjuntos 1 a 4 de dados experimentais (Tabela 4.2).Comparação do modelo fluidodinâmico com os conjuntos de dados experimentais. Esquerda: fração de sólidos contra a longitude. Direita: velocidade de partícula contra a longitude. Em cada gráfica se apresentam três curvas: (°) Dados experimentais; (—\*—) Caso base; (—•—) Caso de otimização 2; (——) Caso de otimização 3. Em todas as simulações se utilizou a correlação de Konno e Saito.(1969)



Figura 4.3b Conjuntos 5 a 8 de dados experimentais (Tabela 4.2).Comparação do modelo fluidodinâmico com os conjuntos de dados experimentais. Esquerda: fração de sólidos contra a longitude. Direita: velocidade de partícula contra a longitude. Em cada gráfica se apresentam três curvas: (°) Dados experimentais; (—\*—) Caso base; (—•—) Caso de otimização 2; (——) Caso de otimização 3. Em todas as simulações se utilizou a correlação de Konno e Saito. (1969)



Figura 4.3c Conjuntos 9 a 11 de dados experimentais (Tabela 4.2).Comparação do modelo fluidodinâmico com os conjuntos de dados experimentais. Esquerda: fração de sólidos contra a longitude. Direita: velocidade de partícula contra a longitude. Em cada gráfica se apresentam três curvas: (°) Dados experimentais; (—\*—) Caso base; (—•—) Caso de otimização 2; (——) Caso de otimização 3. Em todas as simulações se utilizou a correlação de Konno e Saito. (1969)

Os resultados obtidos motivaram para propor uma nova correlação para o cálculo do coeficiente de arraste efetivo entre o gás e as partículas. Esta correlação integra simultaneamente duas correlações da forma proposta por Deng *et al.*(2004) e Halbgewachs (2001) respectivamente, usando uma ou outra dependendo do sinal da diferença entre as velocidades de gás e partícula. Ambas as correlações são dependentes de uma mesma constante empírica *n*, ajustada a partir dos dados experimentais, tal como se apresenta na Tabela 4.4. Esta constante por sua vez se correlacionou em termos da velocidade superficial inicial do gás e a densidade de fluxo mássico de sólido, segundo uma função proposta em que as constantes foram otimizadas usando o método *Simplex de Nelder-Mead* segundo a função preprogramada em Matlab7®. A correlação proposta é dada por:

$$n = 259,1065U_{g_o} - 20,2897U_{g_o}^2 - 0,8574U_{g_o}G_s \exp\left(-6,45*10^{-4}U_{g_o}G_s\right)$$
 4.53

O gráfico de paridade compara os valores de *n* apresentados na Tabela 4.4 e os calculados mediante a Equação 4.52 e está na Figura 4.3. A Equação 4.53 é apropriada no intervalo  $Ug_o = [3,7 \text{ a } 10,2 \text{ m/s}]$  e  $Gs = [101 \text{ a } 208 \text{ kg/m}^2\text{s}]$ .



Figura 4.4 Ajuste da nova equação para o constante n

#### Estudo de simulação

Para um valor de  $Ug_o = 4$  m/s e Gs = 180 kg/m<sup>2</sup>s (todas as demais condições como na

Tabela 4.1), e utilizando a correlação proposta para o coeficiente de arraste (Equações 4.52 e 4.53), obtêm-se os resultados apresentados na Figura 4.4.



Figura 4.5 Simulação previsiva do modelo pára  $Ug_o = 4$  m/s e Gs = 180 kg/m<sup>2</sup>s (todas as demais condições como na Tabela 4.1): (A) Fração de sólidos, (B) Velocidade superficial do gás, (C) Velocidade, (D) Perfil de pressão

A Figura 4.4 (A) mostra que a fração de sólidos do leito chega ao estado estável cerca de 5 metros desde o topo do *downer*; observa-se que a primeira zona de aceleração é bastante curta, o que causa uma queda de pressão apreciável no *downer* Figura 4.4 (D). Isto se explica devido a que inicialmente o termo de aceleração e atrito das partículas predomina sobre a carga de pressão, no entanto, as partículas desaceleram rapidamente e a carga de pressão se faz predominante, fazendo com que a pressão aumente. A velocidade superficial

do gás Figura 4.4 (B) aumenta abruptamente devido à rápida queda de pressão a temperatura constante e ao aumento da porosidade, para depois diminuir quando o gradiente de pressão muda de sentido. O ponto de interseção da Figura 4.4 (C) assinala o ponto final da zona de aceleração rápida, quando a velocidade das partículas e a do gás são iguais.

O modelo fluidodinâmico empregado é muito sensível aos parâmetros empíricos, especialmente ao coeficiente de arraste; para o fator de fricção partícula-parede se obtêm resultados semelhantes aplicando as correlações de Konno & Saito (1969) e Yang (1978). Encontrou-se que a correlação de Capes e Nakamura (1973) tem um grande desvio com respeito aos dados experimentais, sendo não recomendada para estes cálculos. Concluiu-se da análise numérica do modelo fluidodinâmico que, considerando as duas correlações para calcular o coeficiente de arraste (Halbgewachs, 2001; Deng *et al.*, 2004), há necessidade de se combinar as duas correlações nos intervalos em que as correlações se ajustam satisfatoriamente aos dados experimentais.

Isto se conseguiu realizando uma otimização de um parâmetro, minimizando uma função objetivo que media os desvios entre as predições do modelo e os dados experimentais de velocidades de partícula e fração de sólidos. De tal forma conseguiu-se obter uma correlação para o fator de atrito de gás-partícula que utiliza uma correlação do tipo proposto por Halbgewachs (2001) para a zona de aceleração rápida e uma correlação do tipo proposto por Deng *et al.* (2004) para a zona de aceleração lenta e fluxo desenvolvido, ambas são função de uma constante empírica *n*, que se correlacionou como uma nova função em termos da densidade de fluxo mássico de sólido e a velocidade superficial inicial do gás. A correlação proposta resulta aplicável no intervalo  $Ug_o = [3,7 a 10,2 \text{ m/s}]$  e  $Gs = [101 a 208 \text{ kg/m}^2\text{s}]$ .

# 5. Craqueamento catalítico de hidrocarbonetos

O processo FCC continua sendo o processo mais importante para o refino de petróleo a gasolina em plantas petroquímicas. Desenvolveram-se vários processos e catalisadores com o fim de aumentar a produção de olefinas leves mantendo um rendimento alto de gasolina (Aitani *et al.* 2000). A demanda por olefinas leves, especialmente o propileno, como matéria prima para processos petroquímicos, é estimada em 14,2 milhões de barris por dia; 30% da produção mundial é produzida em unidades FCC (Maadhah *et al.* 2000).

## 5.1 Projeto do processo

As indústrias petroquímicas utilizaram diferentes estratégias para melhorar a produção nas unidades convencionais de FCC (Maadhah *et al.* 2000; Fujiyama *et al.* 2007); por exemplo:

- incrementando a temperatura de saída do reator *riser* (aumentando a severidade): para a faixa de 500 °C a 550 °C; o aumento da temperatura causa rendimentos excessivos de gás leve (C2 e leves), sendo reduzido o craqueamento da gasolina;
- operando com uma DTR pequena: reduz-se assim o tempo de contato nas reações de segunda ordem de polimerização, permitindo menos tempo para reações de transferência de hidrogênio, aumentando deste modo a produção de olefinas;
- melhoramento das estruturas e propriedades dos catalisadores;
- uso de catalisadores especiais: do ponto de vista de suas aplicações catalíticas, a zeólita ZSM-5 pertence ao grupo das zeólitas com tamanho de poro médio (inferior a 6,3 A). A uniformidade de tamanho de poro, a estabilidade térmica, a elevada superfície específica (superior a 600 m²/g) e a sua estrutura bem definida conferem a esta zeólita propriedades de peneira molecular, permitindo a difusão de moléculas de tamanho efetivo inferior à seção de passagem do poro, o que justifica seu emprego como catalisador em processos petroquímicos, que precisam de elevadas seletividades. A ZSM-5 é utilizada em processos de FCC como princípio ativo para

maximização de GLP e propileno, e também para aumentar a octanagem da gasolina.

Os processos de produção de hidrocarbonetos leves e gasolina são esquematizados na Figura 5.1. Neste são mostrados os processos convencionais de craqueamento catalítico (*riser*) que operam a temperaturas menores que 530 °C e os processos de alta severidade (*HS-FCC downer*) que operam a temperaturas entre 550 °C a 700 °C, com tempos de contato inferiores a um segundo.



Figura 5.1 Diferentes processos para obtenção de gasolina e olefinas leves. Adaptada de Abul-Hamayel *et al.* (2002)

No processo de craqueamento catalítico ocorre uma grande quantidade de reações complexas dentro do reator, produzindo uma mistura de numerosos componentes. Para descrever esta mistura complexa, diferentes autores agrupam certo número de compostos com características similares em pequenos grupos de pseudo-componentes, para proporcionar um número razoável de equações cinéticas (Kraemer & de Lasa 1988; Larocca *et al.* 1990; Gianetto *et al.* 1994; Ancheyta-Juárez *et al.* 1997; Blasetti & de Lasa 1989; Martignoni & de Lasa 2001; Abul-Hamayel *et al.* 2002). Estes grupos são conhecidos como "*lumps*".

## 5.2 Modelos cinéticos e de desativação.

A descrição de misturas complexas que agrupam os compostos químicos em subgrupos ou pseudo-componentes (*lumps*) realiza-se depois de considerar a conduta dinâmica de cada grupo. Segundo Christensen *et al.* (1999) a evolução da modelagem da cinética do processo FCC aumentou durante os últimos 40 anos como mostra a Figura 5.2. A necessidade de se melhorar a qualidade e rendimento dos produtos levou a complexos modelos cinéticos do processo FCC.



Figura 5.2 Evolução da complexidade dos modelos cinéticos do processo FCC.

#### 5.2.1 Modelo cinético de três *lumps* (3-*lump*)

Os primeiros modelos cinéticos de três *lumps* foram desenvolvidos por Weekman (1968) e Wei & Kuo (1969) nas quais havia um número grande de espécies individuais presentes na carga do reator com pontos de ebulição entre 220 °C e 530 °C. Lee *et al.* (1989) apresentaram um modelo de quatro *lumps*; este modelo cinético é similar ao modelo 3-*lump* de Weekman. A diferença principal é que o coque é considerado um *lump* independente. Um modelo de 10 *lumps* foi desenvolvido por Jacob *et al.* (1976), com independência da constante cinética em relação à composição da carga. No entanto, foi demonstrado por Coxson & Bischoff (1987) que não existia diferença dos resultados com um modelo de 6 *lumps* (Takatsuka *et al.*, 1987; Larocca *et al.*, 1990; Ancheyta-Juarez *et al.*, 1997; Al-Khattaf & de Lasa 1999, Al-Sabawi *et al.*, 2006). Os modelos cinéticos mais

utilizados e reportados na literatura são os modelos 3-*lump* e 4-*lump* pela facilidade para a simulação e excelente aproximação. A Figura 5.3 apresenta o modelo cinético *3-lump* (gasóleo, gasolina, leves + coque).



Figura 5.3 Modelo cinético de 3-lumps.

Quando se usa o modelo *3-lump* é difícil de estimar a expansão volumétrica devido à reação porque existem componentes gasosos e sólidos nos gases e no coque. A cinética de reação para o craqueamento de óleo diesel pode ser determinada por reações de segunda ordem (Kraemer & de Lasa 1988; Ancheyta-Juarez *et al.*, 1997); as taxas de craqueamento de gasóleo e a taxa da produção de gasolina são descritas segundo uma expressão cinética de pseudo-segunda ordem. A taxa de desaparecimento e de formação dos grupos (*lumps*) podem ser representadas pelas seguintes expressões matemáticas:

$$r_{gas \delta leo} = -\gamma (k_1 + k_2) C_{gas \delta leo}^2$$
5.1

$$r_{gasolina} = \gamma \left( k_1 C_{gasóleo}^2 - k_3 C_{gasolina} \right)$$
 5.2

$$r_{leves+coque} = \gamma \left( k_2 C_{gasoleo}^2 + k_3 C_{gasolina} \right)$$
 5.3

Em que  $\gamma$  é o coeficiente de desativação do catalisador e  $k_i$  são os coeficientes cinéticos. Alguns valores para as constantes cinéticas são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Coeficientes cinéticos para o modelo 3-lumps. T=500°C					
	T (°C)	$k^0_{\ i}$	$k_1$	$k_2$	$k_3$
Corella et al. (1985,					
1986)	500-520	0,23-0,19	0,18-0,12	0,032 -0,0066	0,05-0,07
[s <sup>-1</sup> ]					
Kraemer & de Lasa					
(1988)	500-550	0,4-0,5	0,3-0,31	0,00 <sup>a</sup>	0,1-0,19
[s <sup>-1</sup> ]					
Ancheyta-Juarez et al.					
(1997)	500	0,2817	0,1942	0,0093 <sup>b</sup>	0,0875
[1/(fração peso*s)]					
Bolkan					
(2003)	500	1,08	0,80	0,00	0,28
[m <sup>6</sup> /(kgmol*kg cat*s)]					

<sup>a</sup> k<sub>2</sub> em (g de catalisador\*s)<sup>-1</sup>

<sup>b</sup>  $k_2$  em s<sup>-1</sup>

## 5.2.2 Modelo cinético de quatro *lumps* (4-lump)

O modelo 4-lump para cinética de craqueamento catalítico pode ser considerado como uma extensão do modelo 3-lump, como indicado por vários estudos (Lee et al., 1989; Oliveira e Biscaia, 1989). Este modelo separa o coque dos gases leves em dois grupos diferentes (lumps). Encontram-se diferentes mecanismos de reação para este tipo de modelo como mostra a Figura 5.4. Como se observa nesta, o craqueamento de gasóleo produz gasolina, gases e coque. Considera-se que a produção de gasolina contribui à formação de gases leves (*overcracking*) e formação de coque. No entanto, espera-se que a magnitude das últimas duas reações esteja dada pelas condições de operação e em alguns casos sua contribuição à cinética do sistema se pode desprezar. A Figura 5.4 (B) sugere que não se comete um erro significativo ao desprezar a formação de coque a partir dos gases leves. A Figura 4 (C) apresenta outro mecanismo para o craqueamento da gasolina para um modelo cinético 4-lump.



Figura 5.4 Diferentes mecanismos de reação para o modelo *4-lump*: A) Yen *et al.*, (1988); B) Lee *at al.*, (1989); C) Oliveira e Biscaia (1989)

Para efeitos de cálculo e análise, neste estudo se usará o modelo B da Figura 5.4. A Figura 5.5 mostra as respectivas constantes cinéticas de reação:



Figura 5.5. Modelo 4-lump. Adaptado para este projeto.

Pode se descrever o craqueamento catalítico do gasóleo usando uma velocidade de reação de segundo ordem (Gianetto *et al.*, 1994), adotando-se tambem as seguintes considerações para o modelo:

- as velocidades de reação são funções das pressões parciais dos reagentes;
- as pressões parciais dos reagentes podem ser expressas por meio da lei de gases ideais, como funções de concentrações das espécies químicas;
- os coeficientes cinéticos podem ser representados por meio da função de Arrhenius (Equação 5.4, Tabela 5.2):

$$k_i = k_i^o e^{\frac{E_{Ai}}{RT}}$$
 5.4

	Catalisad	or Grande	Catalisador Pequeno	
i	$k_i^o$ (m <sup>6</sup> /(kmol.kg <sub>cat</sub> .s)	$E_{Ai}$ (J/ gmol)	$k_i^o$ (m <sup>6</sup> /(kmol.kg <sub>cat</sub> .s)	$E_{Ai}$ (J/ gmol)
1	0,4272×10 <sup>13</sup>	87964,25 ± 12560,4	0,9419×10 <sup>13</sup>	95439,4 +/- 8,360
2	$0,1337 \times 10^{6}$	73107,39 ± 12560,4	0,1093×10 <sup>-4</sup>	47739,0 +/-14,630
31	$0,1012 \times 10^{14}$	97711,12 ± 14653,8	0,3769×10 <sup>15</sup>	125187,0 +/- 8,360
32	3.252×10 <sup>11</sup>	87646,47 ± 46054,8	$0,1070 \times 10^{15}$	145804,0 +/- 54,340
α	$391 \pm 40$		526.56 ± 44	

Tabela 5.2 Coeficientes de Arrhenius para FCC (Gianetto, 1994, Liu et al., 2006)

A Tabela 5.3 mostra diferentes valores das constantes cinéticas para diferentes temperaturas experimentais.

Tabela 5.3 Constantes cinéticas e energias de ativação apresentadas na literatura (Abul-Hamayel *et al.* 2002; Abul-Hamayel, 2003; Ancheyta-Juarez *et al.*, 1997<sup>a</sup>)

Temperatura	$k_{I}$	k <sub>31</sub>	<i>k</i> <sub>32</sub>	<i>k</i> <sub>21</sub>	k <sub>22</sub>	α
(°C)	(fração mássica h) <sup>-1</sup>	(fração mássica h) <sup>-1</sup>	(fração mássica h) <sup>-1</sup>	$(h)^{-1}$	$(h)^{-1}$	$(h)^{-1}$
500ª	699,12	125,28	50,4	33,48	7 x 10 <sup>-5</sup>	315
550	121,0	35,5	21,3	12,0	2,5	93,6
600	446,3	108,9	25,3	52,4	7,5	212,4
650	743,4	158,0	59,6	104,0	20	280,8
E (kcal/mol)	$28 - 13,7^{a}$	19 – 12,6 ª	15 - 7,6 ª	34 – 15,7 <sup>a</sup>	30 -15,9 ª	18 -315 ª

A Tabela 5.4 mostra os parâmetros modificados por Ahari *et al.* 2008, para a otimização da simulação do craqueamento catalítico do petróleo.

	ko	E (kJ/mol)
Gasóleo a gasolina	$1,15 \times 10^{3}$	59,66
Gasóleo a gases leves	7,36×10 <sup>1</sup>	47,82
Gasóleo a coque	1,79	30,95
Gasolina a gases leves	$4,26 \times 10^{2}$	68,83
Gasolina a coque	5,99×10 <sup>-4</sup>	57,74

Tabela 5.4 Constantes cinéticas e energias de ativação Ahari *et al.* 2008 para um reator *downer* de 33 m de altura.

As velocidades de reação para o modelo 4-lump (Figura 5.5) estão dadas por:

$r_1 = \gamma k_1 w_A^2$	5.5
$r_2 = \gamma k_{31} w_A^2$	5.6
$r_3 = \gamma k_{32} w_A^2$	5.7
$r_4 = \gamma k_{21} w_C^2$	5.8

 $r_5 = \gamma k_{22} w_C^2$  5.9

## 5.2.3 Modelo de desativação do catalisador

A quantidade de coque produzida durante o processo FCC é de grande interesse. A quantidade de coque que se deposita no catalisador é a razão principal para a desativação do mesmo. Segundo Weekman (1968), a atividade do catalisador decai segundo uma função de primeira ordem:

$$\gamma = \gamma_0 e^{(-\alpha t)}$$
 5.10

A constante  $\gamma_o$  representa a atividade do catalisador virgem e usualmente é combinada com a constante cinética. O termo exponencial na Equação 5.10 representa a diminuição da atividade do catalisador com o tempo devido à formação de coque. Com a diminuição do coeficiente de desativação ( $\alpha$ ), aumenta a atividade do catalisador. A 500 °C, tipicamente se encontra um valor de 0,12 s<sup>-1</sup> para o catalisador comercial *Octacat* (Bolkan 2003). Para Zeólita II (Gianetto 1994) o valor reportado é 526.56 ± 44 s<sup>-1</sup>. Ancheyta-Juarez *et al.* (1997) estima um valor  $\alpha = 0,0875$  s<sup>-1</sup>. Ahari *et al.* 2008 presentaram um modelo de desativação do catalisador baseado no modelo de Weekman (1968) como uma função que depende da temperatura e do tempo de residência de catalisador ( $t_c$ ).

$$\gamma = e^{(-\alpha t_c)}$$
<sup>5.11</sup>

em que  $\alpha$  é a desativação do catalisador como função da temperatura (Equação de Arrhenius)

$$\alpha = 83800e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$$
 5.12

O valor da energia de ativação (E) é 117,72 kJ/mol.

Avidan e Shinnar (1990) apresentaram para os modelos 3- e *4-lump* uma função de potência para a desativação do catalisador:

$$\gamma = c_0^{'} t^{-n}$$
 5.13

em que  $c_0$ ' é a atividade de regeneração do catalisador, n varia de 0,4 a 0,6 para os catalisadores de sílica-alumina (n é menor para a zeólita), e *t* é o tempo médio de residência do catalisador no reator. Inicialmente, a atividade do catalisador deve estar em seu máximo, isto é  $c_0$ '. Esta equação pode modificar-se como mostra a Equação 5.14:

$$\gamma = c_0 \left( t + 1 \right)^{-n'}$$

Diferentes valores para o coeficiente da Equação 5.14 são reportados na literatura, como mostrado na Tabela 5.5:

Tabela 5.5 Valores para os coeficientes $c_o e n$ (Bolkan, 2003)				
c <sub>o</sub> n				
Silica- Alumina	800	0,4-0,6		
Zeolita I	27-30	1,7		

# 5.3 Propriedades físicas dos hidrocarbonetos

Para este projeto, considerou-se um comportamento ideal para os gases que reagem, tanto para a mistura como para os gases individuais (Gianetto *et al.*, 1994).

# 5.3.1 Massa específica de um gás ideal

A teoria dos gases ideais esta representada pela Equação 5.15:

$$Pv = \eta RT \tag{5.15}$$

em que *P* é a pressão, *v* o volume do gás,  $\eta$  moles do gás, *T* temperatura absoluta do sistema, e R a constante universal dos gases. Reorganizando a Equação 5.15 chega-se à expressão para o cálculo da massa específica de um gás em estado ideal.

$$\rho_i = \frac{MP}{RT}$$
 5.16

em que M é a massa molar do gás.

#### Massa específica de uma mistura de gases ideais

Para o cálculo da massa específica da mistura de gases ideais, supõe-se igual à somatória dos produtos das frações mássicas do componente puro pela massa específica respectiva:

$$\rho_m = w_1 \rho_1 + w_2 \rho_2 + w_3 \rho_2 + \dots + w_n \rho_n$$
5.17

Ou seja:

$$\boldsymbol{\rho}_m = \sum_{i=1}^n w_i \boldsymbol{\rho}_i \tag{5.18}$$

### 5.3.2 Viscosidade

O cálculo de propriedades termo-físicas do gás se apóia na lei dos estados correspondentes. A viscosidade se expressa como a soma da propriedade de gás ideal mais uma função da densidade reduzida (Wauquier, 2005):

$$\mu_g = \mu_{gp} + \mu_{sc} f(\rho_r)$$
5.19

#### Viscosidade de um hidrocarboneto puro em estado de gás ideal

O método é proposto por Yoon e Thodos (1970):

$$\mu_m = \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} P_c^{\frac{2}{3}} T_c^{-\frac{1}{6}} f(T_r)$$
5.20

$$f(T_r) = 10^{-5} \left( 1 + 46, 1T_r^{0.618} - 20, 4e^{-0.449T_r} + 19, 4e^{-4.058T_r} \right)$$
 5.21

Em que:

 $T_c$  = temperatura crítica em K

- $T_r$  = temperatura reduzida em K
- $P_r$  = pressão reduzida em bar

M = massa molar em kg/kmol

 $\mu_g$ = viscosidade do gás em estado ideal em m.Pa.s

## Viscosidade de uma mistura gasosa em estado de gás ideal

A viscosidade resultante se obtém da somatória das viscosidades de cada componente (Equação 5.22). O método recomendado é o proposto por Bromley e Wilke (1951). Segundo Wauquier (2005) esta correlação é aplicável a todas as misturas de gases e a ordem de erro médio é de 3%:

$$\mu_{m} = \sum_{i=1}^{n} \left[ \frac{\mu_{gi} y_{i}}{\sum_{j=1}^{n} (\phi_{ij} y_{j})} \right]$$

$$\phi_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \frac{\mu_{gi}}{\mu_{gj}} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{M_{i}}{M_{j}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^{2}}{\sqrt{8} \left( 1 + \frac{M_{i}}{M_{j}} \right)^{\frac{1}{2}}}$$
5.23

Em que:

 $\mu_m$  = viscosidade da mistura de gases ideais em mPa.s,

 $\mu_i$  = viscosidade do componente i em estado de gás em mPa.s,

y<sub>i</sub> = fração molar do componente i,

M = massa molar em kg/kmol,

n = numero de componentes.

#### 5.3.3 Massas molares de hidrocarbonetos

A massa molecular, M, o ponto de ebulição, Tb, e o gravidade específico,  $\xi$ , são os parâmetros de caracterização mais importantes para frações de petróleo e muitas propriedades físicas podem ser calculadas por estes parâmetros. Vários métodos são comumente utilizados (Riazi, 2005):

• Método Riazi-Daubert: Esta equação prediz apropriadamente a massa molar para hidrocarbonetos com menos que 25 carbonos (< C25, M entre 70-300 kg/kgmol)

$$\mathbf{M} = 1.6607 \text{ x } 10^{-4} \mathrm{T_b^{2,1962} \boldsymbol{\xi}}^{-1,0164}$$
 5.24

 Método Riazi-Daubert modificado: Esta equação pode ser aplicada a hidrocarbonetos com massas molares entre 70 e 700 kg/kgmol, equivalente a um de ponto de ebulição entre 300 K e 850 K e densidade API de 14,4 a 93.

$$\mathbf{M} = 42.965 \left[ e^{\left(2,097 \times 10^{-4} \mathrm{T_{b}} - 7,78712 \xi + 2,08476 \times 10^{-3} \mathrm{T_{b}} \xi\right)} \right] T_{b}^{1,26007} \xi^{4,98308}$$
 5.25

 Método Lee--Kesler: Esta correlação é recomendada usá-la para compostos com ponto ebulição próximo a 750 K

$$M = -12272,6 + 9486,4\xi + (8,3741 - 5,9917\xi)T_{b} + (1 - 0,77084\xi - 0,02058\xi^{2})\left(0,7465 - \frac{222,466}{T_{b}}\right) + 5.26 (1 - 0,80882\xi + 0,02226\xi^{2})\left(0,3228 - \frac{17,335}{T_{b}}\right)\frac{10^{12}}{T_{b}^{3}}$$

Correlação de Goossens (Goossens, 1996). A massa molar nesta equação é função da temperatura de ebulição e da densidade do hidrocarboneto a 20°C (d<sub>20</sub>). O autor utilizou 40 hidrocarbonetos puros e 23 frações de petróleo para testar esta equação.

$$M = \frac{0.01077T_{b}^{1.52869 + 0.06486 \ln\left(\frac{T_{b}}{1078 \cdot T_{b}}\right)}}{d_{20}}$$
 5.27

### Massa molar dos grupos de hidrocarbonetos (lump)

A Tabela 5.6 apresenta os valores médios das massas molares para os grupos de hidrocarbonetos (*lump*) reportados na literatura, os quais são utilizados para realizar cálculos cinéticos do craqueamento FCC.

por diferente	s autores.				
lump	n de carbonos	Ponto de ebulição (°C)	Bolkan (2003)	Liu <i>et al.,</i> (2006)	Ahari <i>et al.</i> (2008)
Gases leves	$(C_1 - C_4)$	<36.1	40	26	40
Gasolina	$(C_5 - C_{12})$	36.1-216.3	100	110	106,7
Parafinas	-	-	-	-	-
Gasóleo	>C <sub>20</sub>	216.3-342.7	340	340	333
Coque		>342.7	14,4	12	14,4

Tabela 5.6 Massas molares (kg/kgmol) e temperaturas de ebulição (°C), para os *lumps*, apresentadas por diferentes autores.

# 5.4 Modificações no modelo do reator *downer* para o caso nãoisotérmico

Realizaram-se as seguintes suposições:

- parede do reator adiabática;
- propriedades termo-físicas constantes (viscosidade, capacidade calorífica, calores de reação, etc);
- o coque depositado sobre a superfície do catalisador não afeta o fluxo do fluido;
- em qualquer seção do reator o gás e o catalisador têm a mesma temperatura;

- inclui-se a desativação do catalisador, mas supõe-se operação em estado pseudoestacionário;
- para a descrição do processo de FCC, usa-se os parâmetros do reator, propriedades da mistura e as equações de velocidade de reação e coeficientes cinéticos modificados apresentados por Ahari *et al.* 2008:
  - as equações cinéticas aplicadas foram as Equações 5.5 5.9;
  - o modelo de desativação do catalisador esta dada pela Equação 5.11;
  - as massas moleculares *lump* da Tabela 5.6.

Os valores de calores de reação e capacidades caloríficas são mostrados na Tabela 5.7

Tabela 5.7 Valores para o calor de reação e capacidade calorífica dos componentes *lump*, reportados por Ahari *et al.* 2008 para um reator *downer* de 33 m de altura.

lump	$\Delta H (kJ/kg)$	$C_p$ (kJ/(kg.K))
Gasóleo	393	2,67 (liquido), 3,3 (gás)
Gasolina	795	3,3
Gases leves	1200	3,3
Coque	1150	1,087
Vapor	151	1,9
Catalisador	-	1,087

• os valores das propriedades termodinâmicas da carga são obtidos da Tabela 5.8,

Tabela 5.8 Propriedades termodinâmicas da carga, reportados por Ahari *et al.* 2008 para um reator *downer* de 33 m de altura.

Temperatura de vaporização do gasóleo	698 K
Viscosidade do gás	$1,4 \ge 10^{-5} \text{ N.s/m}^2$
Entalpia de vaporização do gasóleo	190 kJ/kg

• especificações de entrada na simulação

%Especificações independentes
%------eo=0.6; %Porosidade do leito (m^3 gás / m^3 tubo)
Po=294000; %Pressão do gás (Pa)
Ugo=1.6650; %Velocidade superficial do gás (m/s)
Tst=773; %temperatura do vapor inicial (K)
Tcat=960; %temperatura do catalisador inicial (K)
Tgo=494; %temperatura do gasóleoliquido inicial (K)
%------%

• parâmetros do catalisador e do reator para simulação

• informação sobre os componentes do sistema gasoso na entrada do reator

Informação sobre os componentes do sistema gasoso %------Yio=[0.42 0 0 0.58]; %[GO,GS,LG,S] Frações molares de todos os %componentes na entrada %------

Para calcular a temperatura inicial da mistura gás/sólido na entrada do reator, realiza-se um balanço de energia para o misturador-vaporizador do alimento (gasóleo líquido), vapor de água e o catalisador, todos ingressando a diferentes temperaturas:

$$T_{o} = \frac{F_{H_{2}O}C_{p_{H_{2}O}}T^{o}_{H_{2}O} + F_{\alpha t}C_{p_{\alpha t}}T^{o}_{\alpha t} + F_{good}C_{p_{good}-up}T^{up}_{good} - F_{good}C_{p_{good}-up}\left(T^{up}_{good} - T^{o}_{good}\right) - F_{good}\Delta H^{up}_{good}}{F_{H_{2}O}C_{p_{H_{2}O}} + F_{\alpha t}C_{p_{\alpha t}} + F_{good}C_{p_{good}-up}}$$
5.28

O modelo matemático descreve o desempenho fluidodinâmico do reator *downer* em estado estacionário. As variáveis independentes do modelo são: a porosidade do leito ( $\varepsilon$ ), a velocidade superficial do gás (Ug), a pressão do gás (P) e as vazões molares dos componentes gasosos (Fi), a temperatura (T) e o tempo de residência (t), cuja variação ao longo do reator é descrita por um conjunto de equações diferenciais ordinárias acopladas:

$$\frac{d\varepsilon}{dZ} = \left[\frac{\rho_p \left(1-\varepsilon\right)^2}{G_s^2}\right] \left[\left(1-\varepsilon\right)\left(\rho_p - \rho_g\right)g - F_{fp} + F_D\right]$$

$$4.18$$

Utilizam-se as equações de velocidade apresentadas por Ahari *et al.* 2008 para calcular as taxas de geração para cada componente  $r_i$  e as taxas de cada uma das cinco reações químicas envolvidas  $r_j$ .

$$\frac{dP}{dZ} = \varepsilon \rho_g g - F_{fg} - F_D - G_g \left[ \frac{1}{\varepsilon} \frac{dU_g}{dZ} - \frac{U_g}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dZ} \right]$$

$$4.20$$

$$\frac{dU_g}{dZ} = \frac{\left(\frac{U_g}{T}\right)\frac{dT}{dZ} + \left(\frac{RT}{PA}\right)\left(\frac{dF_{tot}}{dZ}\right)_{gas} - \left(\frac{U_g}{P}\right)\left(\epsilon\rho_g g - F_{fg} - F_D + \left(\frac{G_g U_g}{\epsilon^2}\right)\frac{d\epsilon}{dZ}\right)}{1 - \left(\frac{G_g U_g}{P\epsilon}\right)}$$
5.29

$$\left(\frac{dF_{tot}}{dZ}\right)_{gas} = \sum_{i=1}^{C} \left(\frac{dF_i}{dZ}\right)_{gas}$$
 5.30

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{\rho_p \left(1 - \varepsilon\right) A \sum_{j=1}^{N_{rxn}} r_j \left(-\Delta H_{rxn_j}\right)}{\sum_{i=1}^{C} M_i C_{p_i}}$$
5.31

A integração se realiza numericamente aplicando o método do tipo *Runge-Kutta*. A velocidade das partículas pode ser depois calculada usando a Equação 4.16, e o tempo médio de residência integrando a Equação 5.32, a qual prediz o tempo para a função de desativação do catalisador:

$$V_p = \frac{G_s}{\rho_p \left(1 - \varepsilon\right)} \tag{4.16}$$

$$\frac{dt}{dZ} = \frac{1}{V_p}$$
5.32

As forças volumétricas de atrito e de arraste foram calculadas conforme definido no Capitulo 3. O procedimento de cálculo para a solução do modelo é análogo ao apresentado no algoritmo A (Capitulo 3). O modelo e o algoritmo foram codificados no software Matlab7<sup>®</sup>. Programaram-se os métodos numéricos de *Runge-Kutta* de quarta ordem de passo adaptativo para resolver equações diferenciais rígidas e o método de *Newton-Raphson* para resolver raízes de equações não-lineares.

# 5.5 Resultados da simulação

Na Tabela 5.9 são apresentados os casos de estudo com as respectivas condições de operação industrial do reator *riser* usadas por Ahari *et al.* (2008).

Tabela 5.9 Condições de operação industrial do reator riser , utilizadas neste projeto (Ali e Rohani, 1997)Caso 1Caso 2Caso 3Caso 4

	Caso I	Caso 2	Caso 5	Cas0 4
Vazão de carga (kg/s)	19,95	25,7	26,9	23,6
Qualidade da carga (API)	22,28	21,76	22,18	22,73
Catalisador/gasóleo (kg/ kg)	7,2	6,33	5,43	6,07
Pressão na entrada (kPa)	294	294	294	294
Temperatura de entrada (K)	494	494	494	494
Temperatura de entrada do catalisador(K)	960	1033	1004	1006
Fração em peso de vapor (%)	7	5,5	5	5,75
Temperatura do vapor (K)	773	773	773	773

### Para o caso 1:

 Cálculo da velocidade superficial do gás na entrada: calcula-se com a equação do gás ideal tomando como base a vazão e a temperatura da carga (gasóleo) como reportado na Tabela 5.9.

$$U_{g_o} = \frac{F_{gasoil} RT^{\circ}_{gasoil}}{P_o A} = \frac{\left(\frac{19,95}{333} * 1000\right)(8,314)(494)}{(294000)(\pi 0,8^2/4)} = 1.665 \text{ m/s}$$
 5.33

 Para o cálculo da densidade de fluxo mássico de sólido, utiliza-se a relação catalisador/gasóleo e as dimensões do reator:

$$G_s = \frac{\dot{m}_s}{A} = \frac{(19,95)(7,2)}{(\pi 0,8^2/4)} = 285.763 \text{ kg/m}^2\text{s}$$
5.34

 Cálculo das frações molares de todos os componentes na entrada: calcula-se supondo que o gás alimentado (óleo diesel+ vapor de água) tem uma porcentagem de vapor igual ao reportado na Tabela 5.9, usando os pesos moleculares dos componentes da Tabela 5.6:

$$y_{i} = \frac{\frac{W_{i}}{M_{i}}}{\sum_{i=1}^{2} \frac{W_{i}}{M_{i}}}, \quad y_{H_{2}O} = \frac{\frac{0,07}{18}}{\frac{0,07}{18} + \frac{0.93}{333}} = 0.5820$$
5.35

Na Tabela 5.10 são apresentadas as condições iniciais calculadas para o reator (Ahari *et al.*, 2008).

Tabela 5.10 Condições iniciais calculadas para o estudo. Caso 1 Caso 2 Caso 3 Caso 4 Vapor de Água alimentado (% molar) 58,2 51,85 49,33 53,02 Velocidade superficial do gás (m / s) 1,665 2,145 2,245 1,969 Densidade de fluxo mássico (kg /  $m^2$ s) 285,763 323,644 290,591 284,991

A Tabela 5.11 mostra um comparativo dos dados da planta do processo FCC apresentados por Ali e Rohani, (1997) e Ahari *et al.* (2008) com os dados das simulações do reator *riser* e *downer*. O rendimento (% mássico) é definido como a vazão mássica de gasolina (ou coque) na saída do reator, dividido pela vazão mássica total de gasóleo que reagiu (Fogler, 2001). As Figuras 5.6 a 5.9 mostram a comparação do modelo para o reator *riser* com os dados apresentados na Tabela 5.11 e as condições da Tabela 5.9. De igual forma as Figuras 5.10 a 5.20 para o estudo comparativo do modelo do reator *downer*.

		Rendimento de	Rendimento de	Temperatura de
		gasolina	coque	saída (K)
	-	(% mássico)	(% mássico)	
Caso 1	Planta riser	43,88	5.83	795
	riser calculado	40,31	5,75	788,5
	downer calculado	64,63	4,96	910,85
	% Diferença	37,91	15,92	13,4
	downer vs riser			
Caso 2	Planta riser	46,9	5,34	808
	riser calculado	41,37	5,65	788,2
	downer calculado	68,19	4,10	966,94
	% Aumento	39,49	37,80	22,68
	downer vs riser			
Caso 3	Dianta rigar	42.70	5 43	805
	rigan aplaulado	42,79	5,45	784.2
	downer calculado	69.27	J,01 4.69	026.56
		29.55	4,00	920.30
	% Aumento downer vs riser	38,33	19,87	15,55
	uowner vs riser			
Caso 4	Planta <i>riser</i>	41,78	5,69	806
	riser calculado	41,78	5,69	786,1
	downer calculado	67,64	4,47	940.23
	% Aumento	38,33	27,29	16,4
	downer vs riser			

Tabela 5.11 Comparação dos dados do processo FCC reportados por Ali e Rohani, (1997) com os dados das simulações do reator *downer* e  $riser^{1}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> O rendimento (% mássico) define-se como o fluxo mássico de gasolina (ou coque) à saída do reator, dividido o fluxo mássico total de óleo diesel que reagiu. (Fogler 2001)

# 5.5.1 Resultados da simulação no riser

Nesta seção são apresentados os perfis de fração mássica dos componentes *lumps*, pelfil de temperatura e perfil de pressão, estes são resultados da simulação do modelo proposto para o reator *riser*. Os resultados são comparados com os dados experimentais apresentados por Ali & Rohani (1997).



Figura 5.6 Perfis do reator *riser* para o primeiro caso (Tabela 5.11): (A) perfil de concentrações, (B) perfil de temperatura, (C) perfil de pressão.



Figura 5.7 Perfis do reator *riser* para o segundo caso (Tabela 5.11): (A) perfil de concentrações, (B) perfil de temperatura, (C) perfil de pressão.



Figura 5.8 Perfis do reator *riser* para o terceiro caso (Tabela 5.11): (A) perfil de concentrações, (B) perfil de temperatura, (C) perfil de pressão.



Figura 5.9 Perfis do reator *riser* para o quarto caso (Tabela 5.11): (A) perfil de concentrações, (B) perfil de temperatura, (C) perfil de pressão.
#### 5.5.2 Resultados da simulação do downer

Em reatores químicos onde ocorrem reações indesejadas simultaneamente com a principal. Nestes casos, a produção do material desejado com respeito aos produtos secundários constitui um fator crítico. Este fator é a seletividade Fogler (2001).

Nesta seção realizou-se o estudo fluidodinâmico e o estudo químico do reator *downer*, adicionando um analise da seletividade do gasóleo com respeito ao coque e os gases leves.



#### Primeiro caso: estudo fluidodinâmico

Figura 5.10 Estudo fluidodinâmico para o reator downer no primeiro caso (Tabela 5.11)

#### Primeiro caso: Reação

A seletividade é a relação da velocidade de formação de um produto com outro. Com vários produtos existe um valor de seletividade para cada um deles. A seletividade total é a relação da quantidade formada de um produto desejado com o produto não desejado.

$$S_{A-B} = \frac{\text{Vazão molar na saída do produto desejado A}}{\text{Vazão molar na saída do produto não desejado B}}$$
5.36



Figura 5.11 Estudo da reação de craqueamento catalítico para o reator *downer* no primeiro caso (Tabela 5.11). Em que gs é gasóleo, lg gases leves e ck coque.

#### Segundo caso: estudo fluidodinâmico



Figura 5.12 Estudo fluidodinâmico para o reator downer no primeiro caso (Tabela 5.11)

#### Segundo caso: Reação



Figura 5.13 Estudo da reação de craqueamento catalítico para o reator *downer* no segundo caso (Tabela 5.11). Em que gs é gasóleo, lg gases leves e ck coque.

#### Terceiro caso: estudo fluidodinâmico



Figura 5.14 Estudo fluidodinâmico para o reator downer no primeiro caso (Tabela 5.11)

#### Terceiro caso: reação



Figura 5.15 Estudo da reação de craqueamento catalítico para o reator *downer* no terceiro caso (Tabela 5.11). Em que gs é gasóleo, lg gases leves e ck coque.



Figura 5.16 Estudo fluidodinâmico para o reator downer no quarto caso (Tabela 5.11)

#### Quarto caso: reação



Figura 5.17 Estudo da reação de craqueamento catalítico para o reator *downer* no terceiro caso (Tabela 5.11). Em que gs é gasóleo, lg gases leves e ck coque

# 5.6 Faixa de operação e condições ótimas para o máximo rendimento de gasolina para um reator *downer*

As condições de simulação são iguais às apresentadas anteriormente; simulou-se um reator de diâmetro constante de 0,8 m e 33 m de altura.

As Figura 5.18 a 5.20 apresentam os valores do rendimento mássico na saída do reator, segundo definição de Fogler (2001), para formação de gasolina e para formação de coque, em função da velocidade superficial do gás na entrada e densidade de fluxo mássico de sólido na entrada (neste caso constante ao longo do reator); estas duas variáveis de processo são facilmente fixadas.



Figura 5.18 Rendimento mássico de gasolina como função da densidade de fluxo mássico na entrada e a velocidade do gás na entrada do reator *downer* de 0,8 m e 33 m de altura



Figura 5.19 Rendimento mássico de coque como função da densidade de fluxo mássico na entrada e a velocidade do gás na entrada do reator *downer* de 0,8 m e 33 m de altura



Figura 5.20 Estudo da região ótima de rendimento mássico de gasolina e mínimo de coque como função da densidade de Fluxo mássico na entrada e a velocidade do gás na entrada do reator *downer* de 0,8 m e 33 m de altura

Os resultados mostram claramente que existe uma região de operação determinada pelas linhas retas azuis na Figura 5.18, na qual o valor do rendimento para gasolina possui os valores mais altos. Nesta região existe uma quantidade de pontos ótimos que definem as condições às quais o valor do rendimento para gasolina é máximo (curva azul com pontos). Pode-se sugerir, segundo estes resultados, que a região de operação do reator *downer* que permite obter os maiores rendimentos para gasolina e os menores rendimentos para coque

se encontram na faixa de Gs = [150-250 kg / m2 .s] e Ugo = [1,5-3,0 m / s]. Não se apreciou influência significativa nos resultados (não mostrados) ao mudar o diâmetro de partícula.

Observou-se em particular para as condições ótimas de operação que o rendimento de coque possui os valores mais baixos possíveis, o que é positivo, devido a que o grau de desativação do catalisador por deposição de coque se reduz significativamente. Do exposto se pode concluir que para cada valor de densidade de fluxo mássico de catalisador que se utilizou, existe um valor ótimo da velocidade superficial de gás na entrada que dará lugar ao máximo rendimento de gasolina à saída. De igual forma, para cada velocidade superficial do gás prefixada na entrada, existe um valor ótimo da densidade de fluxo mássico de catalisador. O valor ótimo de Gs aumenta à medida que aumenta Ugo.

## 5.7 Reator *downer* com área de seção transversal variável: reator *downer* tronco-cônico

Supõe-se que o reator *downer* possui a forma de um cone truncado circular, para o qual existem duas possíveis opções: entrada pela parte superior no extremo maior ou entrada pelo extremo menor, como se mostra na Figura 5.21.



Figura 5.21 Desenho do reator downer tipo tronco-cônico.

Usando o diagrama em duas dimensões e aproveitando a simetria geométrica, para uma área de seção transversal circular, a área dependerá da altura do reator segundo:

$$A = \pi \left[ R_1 + \left( \frac{R_2 - R_1}{H} \right) (H - Z) \right]^2$$

$$5.36$$

$$A = \pi \left[ R_2 + \left( \frac{R_1 - R_2}{H} \right) (H - Z) \right]^2$$

A primeira equação corresponde à entrada pelo extremo maior (em Z =0, r = R2), e a segunda equação corresponde à entrada pelo extremo menor (em Z =0, r = R1). O modelo do reator *downer* desenvolvido para o caso não-isotérmico foi modificado tendo em conta a variação da área da seção transversal, obtendo-se as seguintes equações acopladas (é claro que o modelo se reduz ao caso de seção transversal constante quando da/dZ = 0):

$$\frac{dA}{dZ} = -2\pi \left[ R_1 + \left(\frac{R_2 - R_1}{H}\right) (H - Z) \right] \left(\frac{R_2 - R_1}{H}\right)$$

$$\frac{dA}{dZ} = -2\pi \left[ R_2 + \left(\frac{R_1 - R_2}{H}\right) (H - Z) \right] \left(\frac{R_1 - R_2}{H}\right)$$

$$\frac{d\varepsilon}{dZ} = \left[ \frac{\rho_p \left(1 - \varepsilon\right)^2}{G_s^2} \right] \left[ \left(1 - \varepsilon\right) \left(\rho_p - \rho_g\right) g - F_{fp} + F_D \right] + \frac{\left(1 - \varepsilon\right)}{A} \frac{dA}{dZ}$$

$$4.18$$

$$\frac{dF_i}{dZ} = r_i \rho_p \left(1 - \varepsilon\right) A \tag{4.20}$$

$$\left(\frac{dF_{tot}}{dZ}\right)_{gas} = \sum_{i=1}^{C} \left(\frac{dF_i}{dZ}\right)_{gas}$$
 5.30

$$\frac{dT}{dZ} = \frac{\rho_p \left(1 - \varepsilon\right) A \sum_{j=1}^{N_{rxn}} R_j \left(-\Delta H_{rxn_j}\right)}{\sum_{i=1}^{C} M_i C_{p_i}}$$

$$4.31$$

$$\frac{dU_g}{dZ} = \frac{\left(\frac{U_g}{T}\right)\frac{dT}{dZ} + \left(\frac{RT}{PA}\right)\left(\frac{dF_{tot}}{dZ}\right)_{gas} - \left(\frac{U_g}{P}\right)\left(\varepsilon\rho_g g - F_{fg} - F_D + \left(\frac{G_g U_g}{\varepsilon^2}\right)\frac{d\varepsilon}{dZ}\right)}{1 - \left(\frac{G_g U_g}{P\varepsilon}\right)}$$
5.31

$$\frac{dP}{dZ} = \varepsilon \rho_g g - F_{fg} - F_D - G_g \left[ \frac{1}{\varepsilon} \frac{dU_g}{dZ} - \frac{U_g}{\varepsilon^2} \frac{d\varepsilon}{dZ} \right] - \left( \frac{P}{A} \right) \frac{dA}{dZ}$$

$$4.20$$

$$V_p = \frac{G_s}{\rho_p \left(1 - \varepsilon\right)} \tag{4.16}$$

$$\frac{dt}{dZ} = \frac{1}{V_p}$$
5.32

A densidade de fluxo mássico do sólido Gs e do gás Gg será variável dependendo da posição no reator. Os resultados fluidodinâmicos comparativos obtidos para a simulação do reator com seção transversal constante e variável se apresentam na Figura 5.23.

•

• Especificações independentes

%-----eo=0.6; %Porosidade do leito (m^3 gás/m^3 tubo) Po=294000; %Pressão do gás (Pa) Ugo=2.245; %Velocidade superficial do gás (m/s) Tst=773; %Temperatura do vapor inicial (K) Tcat=1004; %Temperatura do catalisador inicial (K) Tgo=494; %Temperatura do gasóleo liquido inicial (K) %------

• Listagem de parâmetros do sólido

Utilizou-se as correlações de Hider e Levenspiel (Kunii e Levenspiel, 1991), zona de aceleração lenta: modelo de Halbgewachs (2001), zona de aceleração rápida: modelo de Deng *et al.* (2004), e a correlação de Konno & Saito (1969).

Observou-se nestas simulações que apesar das mudanças importantes na estrutura fluidodinâmica do escoamento, as diferenças no rendimento e na seletividade (Figura 5.22) são muito pequenas. Quando a carga ingressa no reator pela área maior de troncocônico ocorre uma elevação muito grande da pressão na saída e a retenção de sólidos aumenta. A velocidade das partículas mantém níveis semelhantes ao caso de área constante. Caso contrário ocorre quando a carga ingressa pela área menor do tronco-cônico. Neste caso a fração de sólidos diminui em relação ao reator de área constante, a pressão diminui e a velocidade da partícula atinge um máximo a médio caminho para depois reduzir-se significativamente aumentando o tempo de residência.

A Figura 5.23 apresenta o estudo fluidodinâmico comparativo do reator *downer* tipo tronco-cônico e cilíndrico. Observou-se que a pressão aumenta e a porosidade e

velocidade diminui quando a carga gás – sólido ingressa pela área maior, devido a que possivelmente existe retenção de sólidos na saída.

O fato de que estas mudanças não afetem de forma significativa o rendimento e a seletividade do processo FCC parece dever-se a que a reação ocorre nos primeiros metros desde a entrada, zona em que a estrutura do fluxo (porosidade e velocidades) é muito parecida em todos os casos. No entanto, notou-se que quando o escoamento ocorre no sentido da área menor para a maior aparece um leve aumento no rendimento e na seletividade para gasolina.



Figura 5.22 Perfis para o reator *downer* tipo tronco-cônico 30m de altura, R<sub>1</sub>=0.4 m, R<sub>2</sub>=0.05m.



Figura 5.23 Estudo fluidodinâmico comparativo do reator *downer* tipo tronco-cônico e cilíndrico: Linha contínua área constante D = 0,8 m (cilindro); Linha contínua com circulo: tronco-cônico , ingressando por área pequena,  $R_2=0.4$ ,  $R_1=0.2$ ; Linha contínua com quadro: tronco-cônico , ingressando por área pequena,  $R_2=0.4$ ,  $R_1=0.2$ ; Linha contínua com quadro: tronco-cônico , ingressando por área grande,  $R_2=0.4$ ,  $R_1=0.2$ ; linha ponteada com quadro: tronco-cônico , ingressando por área grande,  $R_2=0.4$ ,  $R_1=0.2$ ; linha ponteada com quadro: tronco-cônico , ingressando por área grande,  $R_2=0.4$ ,  $R_1=0.2$ ; linha ponteada com quadro: tronco-cônico , ingressando por área grande,  $R_2=0.4$ ,  $R_1=0.2$ ; linha ponteada com quadro: tronco-cônico , ingressando por área grande,  $R_2=0.4$ ,  $R_1=0.2$ ; linha ponteada com quadro: tronco-cônico , ingressando por área grande,  $R_2=0.4$ ,  $R_1=0.05$ .

### 6. Conclusões

A revisão do estado da arte sobre reatores gás/sólido tipo *downer*, mostrou que pelo estado das investigações na área, esta tecnologia constitui um importante avanço na área dos reatores de leito circulante. Suas características fluidodinâmicas o põem em vantagem em relação com a tecnologia dos reatores tipo *riser*, devido a que possuem uma distribuição de tempos de residência do sólido mais definida e um escoamento tipo pistão, propícios para processos catalíticos heterogêneos de desativação rápida em sistemas com reações múltiplas. O estudo desta tecnologia é relevante para os processos de tratamento de hidrocarbonetos como o FCC. Também a gaseificação de carvão e da biomassa .

Desenvolveu-se um modelo matemático para o desempenho de um reator tipo *downer*, o qual pode ser usado para a simulação de processos industriais, utilizando-se informações específicas do processo de interesse tais como modelos cinéticos, geométricos e as propriedades das substâncias químicas. O modelo unidimensional proposto, tipo fluxo pistão, resulta de uma generalidade limitada, mas capta de forma razoavelmente apropriada as principais características fluidodinâmicas do reator *downer* que foram observadas experimentalmente.

Analisaram-se as principais características fenomenológicas do desempenho fluidodinâmico do reator *downer*, e se integrou o modelo fluidodinâmico do *downer* com os princípios de conservação de matéria, energia e quantidade de movimento (bem como com outras relações constitutivas, como equações de estado e correlações empíricas) para modelar processos com reações heterogêneas. O modelo foi codificado em algoritmos/rotinas de simulação computadorizada de uma forma suficientemente geral, usando o software Matlab7<sup>®</sup>.

Foi possível agrupar um modelo matemático do desempenho de um reator tipo *downer* o suficientemente simples, robusto e preciso para ser usado na simulação das características fluidodinâmicas para um processo de um leito circulante. Os parâmetros empíricos mais importantes do processo foram correlacionados em função das condições de operação a partir de dados experimentais publicados na literatura, obtendo-se um novo modelo empírico para o cálculo das forças de atrito. A correlação resultante pode ser usada no caso de densidades de fluxo mássico entre 101 kg/m<sup>2</sup>s e 208 kg/m<sup>2</sup>s e velocidades superficiais do gás entre 3,7 m/s e 10,2 m/s. Pôde-se confirmar mediante estudos de simulação que efetivamente, no reator *downer*, se obtém em média um aumento de 33% do rendimento de gasolina do que se pode obter no *riser* e uma diminuição em média de 14% no rendimento para coque. Isto é uma evidência numérica de que o reator tipo *downer* pode ser uma melhor alternativa para os processos industriais de FCC.

Os resultados mostram que a temperatura de saída do reator adiabático é menor no reator *riser* do que no *downer*, o que se pode explicar porque neste último se diminui a ocorrência das reações que formam coque, as quais a sua vez demandam muita energia, pelo que a temperatura da mistura gás/sólido se reduz muito menos do que quando estas reações são significativas.

Foi possível mostrar mediante simulação que devido a suas características fluidodinâmicas, o reator tipo *downer* tem desempenho melhor do que o convencional reator *riser* em processos de craqueamento catalítico, em condições análogas de operação (comparando tanto dados experimentais de planta como simulações). No caso do *downer*, obtém-se um maior rendimento de gasolina e um menor rendimento de coque. Os resultados obtidos neste trabalho são congruentes com outras investigações tanto teóricas como experimentais do reator *downer* em relação ao reator *riser* para o processo industrial de FCC.

O valor ou contribuição mais importante deste trabalho está no desenvolvimento de um modelo matemático usando os elementos básicos e gerais da engenharia das reações químicas, baseando-se em simplificações justificáveis sendo a mais importante a de fluxo pistão. O modelo foi usado de forma efetiva e prática para realizar estudos de simulação do reator sob diversas condições de operação e com diferentes parâmetros estruturais (geométricos), o que permitiu identificar tendências do funcionamento e estabelecer conclusões a respeito do efeito das variáveis de processo mais importantes.

Este projeto de pesquisa permite concluir que o fluxo bifásico gás-sólido é um fenômeno complexo para o que se requerem teorias muito elaboradas e igualmente

complexas para descrevê-lo e predizê-lo (modelos CFD) mais precisamente. Isto, no entanto, resulta pouco prático do ponto de vista da modelagem do reator *downer* e o uso deste modelo com propósitos de projeto e engenharia de unidades industriais. Por outro lado, estes modelos mais complexos requerem uma série de correlações empíricas para predizer as forças de atrito no sistema e a força de arraste entre o gás e as partículas. Estas correlações são as principais fontes de incerteza na predição do sistema devido a que cada nova correlação empírica se baseia em um conjunto limitado de dados e condições experimentais. Não é possível assegurar seu uso em predições fora da sua região de aplicabilidade.

Usando diferentes correlações para o coeficiente de arraste entre o gás e as partículas, entre elas a de Hilder e Levenspiel (1989), não se apreciam diferenças importantes nos resultados da simulação. São mais determinantes nas simulações os efeitos das correlações que usam o valor do coeficiente de arraste para calcular a força de arraste entre o gás e as partículas, bem como as correlações para calcular as forças de atrito das partículas e o gás com a parede.

Observa-se que no reator *downer* acontece um processo de desativação muito rápido (a reação ocorre nos primeiros metros desde a entrada). Isto se pode explicar pela elevada velocidade de desativação do catalisador do modelo cinético utilizado. Por tal motivo, grande parte do comprimento do reator não é efetiva para o processo de reação, o qual se deteve devido à desativação do catalisador. No entanto, é nesta zona do reator em que a estrutura fluidodinâmica do fluxo termina de desenvolver-se. Então assim se entende que se requeira um reator de altura considerável.

Segundo os resultados de simulação obtidos, o uso de um reator *downer* tipo troncocônico (seção transversal variável), não parece ser uma idéia que contribua para o desempenho do processo FCC considerando-se o rendimento e a seletividade. Existem algumas mudanças importantes na estrutura do fluxo, as quais poderiam ser benéficas para outros tipos de processos industriais nos quais se possa usar um reator *downer*.

Os estudos de simulação e as correspondentes análises de sensibilidade paramétrica mostram claramente que existe uma região de operação determinada pela seção na qual o

valor do rendimento para gasolina possui os valores mais altos. Nessa região existe um conjunto de pontos ótimos que definem as condições às quais o valor do rendimento para gasolina é máximo. Pode-se sugerir, segundo estes resultados, que a região de operação ótima do reator *downer* que permite obter os maiores rendimentos para gasolina e os menores rendimentos para coque se encontra nos intervalos de Gs =  $[150-250 \text{ kg / m}^2\text{s}]$  e Ugo = [1,5-3,0 m/s].

Na modelagem e desenvolvimento do processo pode-se dizer que, usando o modelo matemático, identificou-se um problema característico para encontrar uma operação eficiente do reator *downer* (sobretudo para processos FCC) que é a complexa interação entre as diferentes variáveis fluidodinâmicas, os parâmetros geométricos do sistema, as condições de operação e as características do catalisador. Isto dificultou enormemente a realização dos estudos sistemáticos do desempenho da unidade. Por tal razão, será necessário contar com uma ferramenta computacional, o suficientemente robusta e simples, para avaliar o desempenho do reator em diversas condições de operação, o que se pôde demonstrar neste trabalho com o modelo proposto.

### 7. Recomendações

Existe uma grande falta na teoria matemática, fundamentada nos primeiros "princípios", para a descrição das forças de atrito e arraste trabalhos nessa direção representam uma contribuição muito importante para a área de investigação em sistemas de leito fluidizado circulante. As variáveis mais importantes nessa teoria deveriam incluir entre outras: um fator de forma para as partículas, a velocidade relativa de movimento entre o gás e as partículas, a distribuição de tamanho das partículas, os efeitos de interferência e choque entre as partículas e os efeitos de parede.

Realizar estudos de simulação do reator *downer* para outros processos industriais de interesse na atualidade, tais como a gaseificação de carvão, biomassa ou resíduos plásticos.

Pesquisar o efeito que se possa ter sobre a estrutura fluidodinâmica do fluxo e sobre a reação química a inclusão de outros fenômenos importantes, tais como a transferência de massa e calor inter-partícula e intra-partícula, bem como fenômenos que consideram a diminuição do tamanho de partícula à medida que ocorre o processo de reação, caso dos processos de reação gás-sólido não catalíticos (gaseificação).

A continuação desta pesquisa se verá favorecida pela combinação de estudos tanto teóricos como experimentais. É recomendável fazer o estudo fluidodinâmico e de conservação para o separador, regenerador e alimentador do reator *downer* para ser integrado ao modelo feito neste estudo, de modo que seja possível obter melhores resultados no sistema circulante.

## 8. Referências bibliográficas

ABUL-HAMAYEL, M. Kinetic modeling of high-severity fluidized catalytic cracking. *Fuel* 82, 1113–1118, 2003.

ABUL-HAMAYEL, M; SIDDIQUI, M; INO, T; AITANI, A. Experimental determination of high-severity fluidized catalytic cracking (HS-FCC) deactivation constant. *Applied Catalysis A: General* 237, 71–80, 2002.

AHARI, J.; FARSHI, A.; FORSAT K. A mathematical modeling of the *riser* reactor in industrial fcc unit. *Petroleum & Coal* 50, 15-24, 2008.

AITANI, A.; YOSHIKAWA T.; INO T. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. *Catalysis Today* 60, 111–117, 2000,

ABUL-HAMAYEL, M. Kinetic modeling of high-severity fluidized catalytic cracking. *Fuel* 82,1113–1118, 2003.

AL-KHATTAF & DE LASA, H. Activity and Selectivity of Fluidized Catalytic Cracking Catalysts in a *riser* Simulator: The Role of Y-Zeolite Crystal Size. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *38*, 1350-1356, 1999.

AL-SABAWI M., ATIAS J., DE LASA H. Kinetic Modeling of Catalytic Cracking of Gas Oil Feedstocks: Reaction and Diffusion Phenomena. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 1583-1593, 2006.

ALI, H.; ROHANI, S. Dynamic Modeling and Simulation of *riser* –Type Fluid Catalytic Cracking Unit. *Chem.Eng.Tech.*, 20, 118-130, 1997

ALVAREZ, P.I., VEGA R., BLASCO, R., downer fluidized bed reactors: an application to drying Operations. PROCEEDINGS OF THE 14TH INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM vol. A, 656-663, 2004.

ANCHEYTA-JUÁREZ, J; LÓPEZ-ISUNZA, F; AGUILAR-RODRÍGUEZ, E; MORENO-MAYORGA, J. A Strategy for Kinetic Parameter Estimation in the Fluid Catalytic. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *36*, 5170-5174, 1997

AUBERT E. *Hydrodynamique de Reacteur Fluidise a Co-Courant Descendant de Gaz et de Solide.*, Institut National Polytechnique de Toulouse. 1993a. Tese (doutorado)

AUBERT, E. Pressure Profiles and Slip Velocities in a Co-Current Downflow Fluidized Reactor. In PREPRINTS OF THE FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON CIRCULATING FLUIDIZED BED TECHNOLOGY; Avidan, A., p 490. 1993b.

AVIDAN, A.A. Circulating Fluidized Beds, ed. Grace, J.R., Avidan, A.A. and T. M. Knowlton, Chapman and Hall, Great Britain, 1997. Futue prospects. 568-577.

AVIDAN, A.; SHINNAR, R. Development of Catalytic Cracking Technology. A Lesson in Chemical Reactor Desig. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29,931, 1990,

BAI, D., YONG, J.; ZHIQING, Y.; NINGJUN, G. Circulating Fluidized Bed Technology III, P. Basu, M. Horio, and M. Hasatani, Eds., Pergamon Press, Toronto, 1991a. Radial Profiles of Local Solids Concentration and Velocity in a Concurrent Downflow Fast Fluidized Bed. 157-162.

BAI, D.; YONG, J.; ZHIQING, Y.; NINGJUN G. Gas-Solids Flow Patterns in a Cocurrent Downflow Fast Fluidized Bed (CDFFB), *J. Chem. Ind. Eng. China* (English Edition), 6, 171-181, 1991b.

BAI, D.; ISSANGYA, A. S.; ZHU, J.-X.; GRACE, J. R. Analysis of the Overall Pressure Balance around a High-Density Circulating Fluidized Bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 3898-3903, 1997.

BERRUTI, F.;CHAOUKI, J.; GODFROY, L.; PUGSLEY, T.S.; PATIENCE, G.S.; Hydrodynamics of Circulating Fluidized Bed *risers*: A Review. *Can. J. Chem. Eng.* 73, 579-602, 1995. BI, H.T.; GRACE, J.R. Flow regime diagrams for gas-solid fluidization and upward transport. *Int. J. Multiphase Flow* 21, 1229–1236, 1995.

BLASETTI & DE LASA, H. FCC *riser* Unit Operated in the Heat-Transfer Mode: Kinetic Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *36*, 3223-3229, 1997.

BOLKAN, Y. G., *Modeling circulating fluidized bed riser & downer reactor and their application to FCC.*, Universidade de Calgary. 2003. Tese (Doutorado)

BOLKAN, Y.; BERRUTI, F.; ZHU, J; MILNE, M. Modeling circulating fluidized bed downers. *Powder Technology* 132, 85–100, 2003.

BRIENS, C.; MIRGAIN, C; BERGOUGNOU, M.; DELPOZO, M.; LOUTATY,R. Evaluation of gas–solids mixing chamber through cross correlation and Hurst's analysis, *AIChE J*. 43, 1469–1479. 1997.

BROMLEY, L. A.; WILKE. C. R. Viscosity behavior of gases. *Ind. Eng. Chem.*, 43, 1641 -1648, 1951.

BRUST H., WIRTH K.-E. Residence Time Behavior of Gas in a *downer* Reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 5796-5801, 2004.

CAPES, C.; NAKAMURA, K. Vertical Pneumatic Conveying: An Experimental Study with Particles in the Intermediate and Turbulent Flow Regimes. *Can. J. Chem. Eng.*, 51, 31-38, 1973.

CABEZAS-GÓMEZ, L.; SILVA, C.; APARECIDO, H.; MILIOLI, F. Cluster identification and characterization in the riser of a circulating fluidized bed from numerical simulation results. *Applied Mathematical Modelling*, 32, 327–340, 2008.

CAO, C,; WEINSTEIN, J. Characterization of downflowing high velocity fluidized beds. *AIChE Journa*, 46, 515-522, 2000. CAO, C.; JIN, Y.; YU, Z.; WANG, Z. The gas–solid velocity profiles and slip phenomenon in a concurrent downflow circulating fluidized bed, A.A. Avidan (Ed.), Circulating Fluidized Bed Technology, vol. IV, AIChE, New York, USA, 406–413, 1993. Reportado em: *Powder Technology* 132, 85–100, 2003.

CHEN, H.; LI, H.; TAN, S. Mechanism of Achieving a Dense *downer*: Modeling and Validation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 3488-3495, 2006.

CHEN, Y. Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems. Marcel Dekker, INC. 2003. CAP. 14. Applications for Fluid Catalytic Cracking.

CHENG, Y.; GUO, Y.C.; WEI, F.; JIN, Y.; LIN, W.Y. Modeling the hydrodynamics of downer reactors based on kinetic theory. Chem. Eng. Sci. 54, 2019–2027, 1999.

CHENG, Y.; WEI, F.; GUO, Y.; JIN, Y. CFD simulation of hydrodynamics in the entrance region of a downer. *Chemical Engineering Science* 56, 1687-1696, 2001.

CHENG, Y.; WU, C.; ZHU, J.; WEI, F.; JIN Y. *downer* reactor: From fundamental study to industrial application. *Powder Technology* 183, 364–384, 2008.

CHRISTENSEN, G.; APELIAN, M. R.M; HICKEY, K. J.; JAFFE, S. B. Future. directions in modeling the FCC process: An emphasis on product quality. *Chemical Engineering Science* 54, 2753-2764, 1999.

CORELLA, J.; BILBAO, R.; MOLINA, J.; ARTIGAS, A. Variation with time of the Mechanism, Observable Order, and Activation Energy of the Catalyst Deactivation by Coque in the FCC Process. *Ind. Eng.Chem. Process Des. Dev.*, 24, 625-636, 1985.

CORELLA, J.; FERNANDEZ, A.; VIDAL, J. M. Pilot Plant for the Fluid Catalytic Cracking Process: Determination of the Kinetic Parameters of Deactivation of the Catalyst". *Ind. Eng. Chem. Process.Des. Dev.*, 25, 554-562, 1986.

COXSON, P. G. & BISCHOFF, K. B. *Lumping* strategy. 1. Introductory techniques and applications of *cluster* analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1239-1248, 1987.

DENG, R.; WEI, F.; JIN, Y.; ZHANG, Q.; JIN, Y. Experimental study of the deep catalytic cracking process in a downer reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6015–6019, 2002.

DENG, R. S.; JIN. Y.; JIN, Y. *downer* catalytic pyrolysis (DCP): A novel process for light olefins production. *Chemical Engineering & Technology* 25, 711-716, 2002b.

DENG, R.; WEI, F.; JIN, Y.; LIU, H. Axial flow structure at the varying superficial gas velocity in a downer reactor. *Chemical Engineering Journal* 99, 5–14, 2004.

DEROUIN, C., D. NEVICATO, M. FORISSIER, G. NILD; BERNARD, J. Hydrodynamics of *riser* Units and Their Impact on FCC Operation. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 36, 4504-4513, 1997

DING, Y. L.; CHENG Y.;, CHEN, J. Q.; XIONG, X. Y.; JIN Y. Inlet effect on the coal pyrolysis to acetylene in a hydrogen plasma downer reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 86 413 – 420, 2008

EGE, P.; GRISLINGAS, A.; DE LASA, H. I. Modelling turbulent fluidized bed reactors: Tracer and fibre optic probe studies. *The Chemical Engineering Journal* 61, 3, 179-190. 1996

FINCKE, J. R.; ANDERSON, R. P.; HYDE, T. A.; DETERING, B. A. Plasma Pyrolysis of Methane to Hydrogen and Carbon Black. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 1425-1435, 2002.

FOGLER, H.S. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Prentice Hall, terceira edição, México, 2001.

FUJIYAMA, Y., REDHWI, H., AITANI, A., SAEED, R., AND DEAN, C. Demonstration Plant for New FCC Technology Yields Increased Propylene. *Oil & Gas Journal* 26, 62-67, 2005. FUJIYAMA Y. et al. High-severity FCC operation. Petroleum technology quarterly 12, 101-105, 2007.

GARTSIDE,R.J., WOEBECKE, H.N., Solids feeding device and system. U.S.Patent 4338187, 1982.

GARTSIDE, R.J., Fluidization VI, Bergougnou (Eds.), Engineering Foundation, New York. 1989. A new reaction system, 25–32.

GELDART, D., Types of gas fluidization, Powder Technology 7, 285-292. 1973.

GELDART, D., Gas Fluidization Technology. John Wiley & Sons Ltd., 1986.

GENTILIN, C. W. J. Controle preditivo por modelo interno aplicado a unidades de craqueamento catalítico.Tese CEFET-PR. 2004.

GIANETTO A.; FARAG H. I.; BLASETTI A. P.; DE LASA H. I. Fluid catalytic cracking catalyst for reformulated gasolines. Kinetic modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 3053-3062, 1994.

GIDASPOW, D. Multiphase Flow and Fluidization. Academic Press; 1st edition, 1994.

GOOSSENS, A. G. Prediction of Molecular Weight of Petroleum Fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 985-988,1996.

GRAHAM, A.L.; STEELE, R.D. Particle clusters in concentrated suspensions:2. Information theory and particle clusters, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23, 411–420, 1984a.

GRAHAM, A.L.; STEELE, R.D. Particle clusters in concentrated suspensions:3. Prediction of suspensions viscosity, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 23, 420–425, 1984b.

GRACE, J.R., LECKNER B., ZHU, J., CHENG, J. Multiphase flow handbook, CRC Press Taylor & Francis Group, 2006. CAP. V. Hydrodynamics of Fluidization,

GRACE, J.R. High-velocity fluidized bed reactors. Chem. Eng. Sci. 45, 1953–1966, 1990.

GROSS, B.; RAMAGE, M.P. FCC reactor with a downflow reactor riser. U.S. Patent 4385985, 1983.

HAIDER, A.; LEVENSPIEL, O., Drag coefficient and terminal velocity of spherical and nonspherical. *Powder Technology* 58, 63-70, 1989.

HAKIMELAHI, H.; SOTUDEH, R.; MOSTOUFI, N. Cluster-Based Modeling of Fluidized Catalytic Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 4, A23. 2006

HALBGEWACHS, K. *Hydrodynamics of a downflow circulating fluid bed*. Alberta, Calgary, 2001. Tese (Mestrado)

HELLAND, E.; OCCELLI, R.; TADRIST, L. Computational study of fluctuating motions and cluster structures in gas-particle flows. International Journal of Multiphase Flow 28, 199–223. 2002

HERBERT, P.M., GAUTHIER, T.A.; BRIENS, C.L.; BERGOUGNOU, M.A. Flow Study of a 0.05 m Diameter Downflow Circulating Fluidized Bed. *Powder Technology*, 96, 255-261, 1998.

HO, T. C. Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems. Marcel Dekker, INC. 2003. CAP. 9: Modeling.

JACOB, S. M.; GROSS, B.; VOLTZ, S. E.; WEEKMAN, V. *Lumping* and Reaction Scheme for Catalytic Cracking. *AIChE J.*, 22, 701-713, 1976

JIAO, S.-Y.; ZHU, J.-X.; BERGOUGNOU, M.A.; IKURA, M. STANCIULESCU. M. Investigation and Modelling of the Thermal Cracking of Waste Plastics Derived Oil in a *downer* Reactor. *Trans IChemE*, 76 (B), 319-331, 1998.

JIN, Y., J.-X. ZHU, AND Z.Q. YU, Circulating Fluidized Beds ed. Grace, J.R., Avidan, A.A. and T. M. Knowlton, Chapman and Hall, Great Britain. 1997.CAP. XVI: Novel configurations and variants. 525-567.

JIN, Y., ZHENG, Y. AND F. WEI, State-Of-the-art review of downer reactor. Proceedings of the International Conference on Circulating Fluidized Beds, Niagara Falls, Ontario, Canada, 40-60, May 5-8, 2002. Em: Bolkan Y. G., *Modeling circulating fluidized bed riser and downer reactors and their application to fluid catalytic cracking*. Alberta, Calgary, 2003. Tese (Doutorado)

JOHNSTON, P.M.; DE LASA, H.I.; ZHU, J. Axial flow structure in the entrance region of a downer fluidized bed effects of the distributor design. *Chem. Eng. Sci.* 54, 2161. 1999a.

JOHNSTON, P.M.; DE LASA, H.I.; ZHU, J. Effect of distributor designs on the flow development in downer reactor. *Aiche J.*, 45, 1587-1592, 1999b.

JUNIOR, N.P. Fadiga de ciclones de unidades de FCC sob ação Fluido-dinâmica. Tese COPPE/UFRJ. 2004.

KAKAC, S.; LIU, H. *Heat exchangers. Selection, rating and thermal design.* CRC press. Segunda edição. 2002.

KARIMIPOUR, S.; MOSTOUFI, N.; SOTUDEH, R. Modeling the Hydrodynamics of *downers* by Cluster-Based Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 7204-7209, 2006.

KIM, J.M.; SEADER, J.D. Pressure Drop for cocurrent Downflow of gas Solids suspensions. *AICHE J*, 29, 353-360, 1983.

KIM, Y., BANG, J.; KIM, S. Bed to Wall Heat Transfer in a *downer* Reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering.*, 77, 207-212, 1999.

KIM,Y.J.; LEE, S.H.; KIM, S.D. Coal gasification characteristics in a downer reactor Source. *Fuel* 80, 1915-1922, 2001.

KIMM, N.K.; BERRUTI, F.; PUGSLEY, T.S. Modelling the hydrodynamics of down flow gas–solid reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 51, 2661–2666, 1996.

KONNO, H.; SAITO, S. Pneumatic conveying of solids through straight pipes. *Journal of Chem. Eng. Jpn.*, 2, 211–217, 1969.

KRAEMER, D. *Modelling Catalitic cracking in novel riser simulator*. Universidade de Western Ontario. 1990. Tese (doutorado).

KRAEMER & DE LASA, H. Catalytic cracking of hydrocarbons in a *riser* Simulator. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 2002-2008, 1988.

KROL, S.; PEKEDIZ, A.; LASA, H. Particle clustering in down flow reactors. *Powder Technology* 108, 6–20, 2000

KUNII, D. E LEVENSPIEL, O. Fluidization engineering. New York: John Wiley, 1991.

LAROCCA, M; DE LASA, H.; NG, S. Fast catalytic cracking of heavy gas oils modeling coke deactivation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 171-180, 1990,

LEHNER, P.; WIRTH, K. Characterization of the Flow Pattern in a *downer* Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 5471-5483, 1999a.

LEHNER, P.; WIRTH, K. Effects of the Gas/Solids Distributor on the Local and Overall Solids Distribution in a *downer* Reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77, 199-206, 1999b.

LEE, L. S.; CHEN, Y. W.; HUANG, T. N.; PAN, W. Y. Four *Lump* Kinetic Model for FCC Process. *Can. J. Chem. Eng.*, 67, 615-619, 1989
LI, X. *Biomass gasification in a circulating fluidized bed.*, Universidade British Columbia. 2002. Tese (doutorado)

LIM, K.S.; ZHU, J.X.; GRACE, J.R. Hydrodynamics of gas–solid fluidization. *Int. J. Multiphase Flow* 21, 141–193, 1995.

LIU, W.; LUO, K.; ZHU J.; BEECKMANS, J. Characterization of high-density gas–solids downward fluidized flow. *Powder Technology* 115, 27–35, 2001.

LUO, K-B.; LIU, W-D.; ZHU, J-X.; BEECKMANS, JM. Characterization of Gas Upward-Solids Downward Counter-Current Fluidized Flow. Powder Technology 115, 36-44, 2001.

LIU, F.; WEI, F.; ZHENG Y.; JIN Y. CFD simulation of fluid catalytic cracking in *downer* reactors. *China Particuology* 4, 160-166, 2006.

MA, Y.; ZHU, J.X. Experimental Study of Heat Transfer in a Co-current Downflow Fluidized Bed (*downer*). *Chem. Eng. Sci.*, 54, 41-50, 1999.

MAADHAH, A.; ABUL-HAMAYEL, M.; AITANI, A.; INO, T. Down-flowing FCC reactor increases proplyene, gasoline make. *Oil & Gas journal* 98, 66-70, 2000

MARTIGNONI & DE LASA, H. Heterogeneous reaction model for FCC riser units. Chemical Engineering Science 56, 605-612, 2001

MASSARANI, G., *Fluidodinâmica em Sistemas particulados*. Programa de Engenharia Química COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro. Versão Preliminar da 2º Edição, 2001.

MOSTOUFI, N.; CHAOUKI, J. Flow structure of the solids in gas-solid fluidized beds. *Chemical Engineering Science* 59, 4217 – 4227, 2004.

MULDOWNEY, G.P. FCC process with upflow and downflow reactor, U.S. Patent 5468369, 1995.

NICCUM, P.K.; BUNN, D.P. Catalytic cracking system. US Patent 4514285, 1985

QI, X.-B; ZHANG, H; ZHU, J. Friction between gas–solid flow and circulating fluidized bed downer wall. *Chemical Engineering Journal* 142, 318–326, 2008

QI, C.M., YU, Z.Q., JIN, Y., CUI, X.L, ZHONG, X.X., A novel inertial separator for gassolid suspension in concurrent downflow circulating fluidized beds, *Pet. Refin.* 20, 51–56, 1989. Reportado em Cheng, Y.; Wu, C.; Zhu, J.; Wei, F.; Jin Y.; *downer* reactor: From fundamental study to industrial application. *Powder Technology* 183, 364–384, 2008.

NOVA, S.; KROL, S.; DE LASA, H. Radial distribution of particle clusters in down flow reactors. *The 12th International Conference on Fluidization - New Horizons in Fluidization Engineering*. Vol. RP4, Article 108. Vancouver, Canadá, 2007.

OLIVEIRA, L. L.; BISCAIA JR., E. C. Catalytic cracking kinetic models. parameter. estimation and model evaluation. Ind. Eng. Chem. Res., 28, 264-271,1989.

PATIENCE, G. S.; CHAOUKI, J.; BERRUTI F.; WONG, S. R. Scaling considerations for circulating Fluidized Bed *risers*. *Powder Technology* 72,31-39, 1992.

PINHO, A. R.; FURTADO J. G.; SILVA M; KENZO W. H. *Downflow – O FCC do futuro*. Boletim. Técnico da PETROBRAS, Rio de Janeiro 45, 16-20, jan./mar. 2002

POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONELL, J.P. *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill. Quinta edição. 2001.

RATNAYAKE, C. A Comprehensive Scaling Up Technique for Pneumatic Transport Systems. Telemark University College, Porsgrunn, Norway. 2005. Tese (Doutorado). RIAZI, M.-R. Characterization and properties of petroleum fractions. ASTM manual series. 2005

ROPELATO, K. Métodos de simulação, Modelos matemáticos, Reatores fluidizados, Escoamento bifásico. UNICAMP, Campinas, São Paulo. 2004. Tese (Mestrado).

SONG, X; BI, X.T.; BOLKAN, Y. Hydrodynamics of High-Density *downer* Reactors
Using a Novel Solids Feeder. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* Vol.
3, A52. 2005

SOUZA-SANTOS, M. Solid Fuels Combustion and Gasification Modeling, Simulation, and Equipment Operation. Marcel Dekker, INC. 2004

TAKATSUKA, T.; SATO, S.; MORIMOTO, Y.; HASHIMOTO, H. A reaction model for fluidized-bed catalytic cracking of residual oil. *Int. Chem. Eng.*, 27, 107–116, 1987.

TALMAN, J.A.; GEIER, J.A.; REH, R. Development of a downer reactor for fluid catalytic cracking, *Chem. Eng. Sci.* 54, 2123–2130, 1999.

TUZLA, K.; SHARMA, A.K.; CHEN, J.C.; SCHIEWE, T.; WIRTH, K.E.; MOLERUS, O. Transient dynamics of solid concentration in downer fluidized bed, *Powder Technology* 100, 166–172, 1998.

WANG, Z.; BAI, D.; JIN,Y. Hydrodynamics of Cocurrent Downflow Circulating Fluidized Bed (CDCFB), *Powder Technology*, 70, 271-275, 1992.

WAUQUIER, J. P. El Refino del Petróleo. Editorial Díaz de Santos. 2005

WEEKMAN, V. W. Model of catalytic cracking conversion in fixed, moving, and fluid-bed reactors. *Ind. Eng. Chem. Process Des.*, *7*, 90-95, 1968.

WEEKMAN, V. M.; NACE, D. M. Kinetics of Catalytic Cracking Selectivity in Fixed, Moving and Fluid Bed Reactors. *AIChE J.*, 16, 397-404, 1970, WEI, F.; WANG, Z.; JIN, Z.; YU, Y.; CHEN, W. Dispersion of Lateral and Axial Solids in a Cocurrent Downflow Circulating Fluidized Bed. *Powder Technology* 81, 25-30, 1994.
WEI, F.; JIN, Y.; YU, Z.; LIU, J. Gas Mixing in the Cocurrent Downflow Circulating Fluidized Bed. *Chem. Eng. Technol.*, 18, 59-62, 1995.

WEI, F.; ZHU, J.X. Effect of flow direction on axial solid dispersion in gas solids cocurrent upflow and downflow systems, *Chem. Eng. J.* 64, 345–352, 1996.

WEI, F., JIN, Y., QIAN, Z., YANG, Y.H., WANG, Z.W., Wall-attached Cutting Type Fast Gas-solid Separator, CN 1267564. 2000.

WEI, J. & KUO, J. *Lumping* analysis in monomolecular reaction systems. Analysis of the exactly *lump*able system. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8, 114-123, 1969.

WIRTH K.-E; LEHNER, P. Characterization of the Flow pattern in a downer reactor. *Chemical Engineering Science* 54, 5471-5483, 1999.

WU, C.; CHENG, Y.; JIN, Y.; Modeling the hydrodynamics in a coupled high-density downer-to-riser reactor. *Powder Technology* 181, 255–265, 2008.

YANG, W. A Correlation for Solid Friction Factor in Vertical Pneumatic Conveying Lines. *AIChE J.*, 24, 548-552, 1978

YANG, Y.L., JIN, Y.; YU,Z.Q.; WANG, Z.W. Fluidization '91: Science and Technology, Kwaukk M.; Hasatani, M. Eds., Science Press, Beijing, 1991. Particle Flow Pattern in a Dilute concurrent Upflow and Downflow Circulating Fluidized Bed. pp. 66-75.

YANG, Y.L.; ZHU, J.X.; JIN, Y.;YU, Z.Q. Investigation and Modeling of Cocurrent Downflow Circulating Fluidized Bed (*downer*). *Chem. Eng. Commun.*, 170, 133-157, 1998.

YEN, L.C.; WRENCH, R.E.; ONG, A.S. Reaction kinetic correlation equation predict fluid catalytic cracking coque yiel. Oil and Gas J., 11, 67-70, 1988

YOON, P; THODOS, G. Viscosity of non polar gaseous mixtures at normal pressure. *AICHEJ*., 16, 300-304, 1970.

ZHANG, H.; ZHU, J.X.; BERGOUGNOU, M.A. Hydrodynamics in Downflow Fluidized Beds (1): Solids Concentration Profiles and Pressure Gradient Distributions. *Chem. Eng. Sci.*, 54, 5461-5470, 1999.

ZHANG, H.; ZHU, J.X. Hydrodynamics in Downflow Fluidized Beds (2): Particle Velocity and Solids Flux Profiles. *Chem. Eng. Sci.*, 55, 4367-4377, 2000.

ZHANG, H. E ZHU, J.-X. Gas-solids flow behavior with a gas velocity close to zero. China Particuology 4, 167-177, 2006.

ZHANG J.; ZHU Y.; TIAN Y.; XIE K. Effect of Injecting Inert Particles on Coking Prohibition and Particle Velocity Uniformization in *downer* Reactors. *Chin. J. Chem. Eng.*, 15, 17-23. 2007

ZHU, J.X.; YU, Z.Q.; JIN, Y.; GRACE, J.R.; ISSANGYA, A. Cocurrent Downflow Circulating Fluidized Bed (*downer*) Reactors - A State of the Art Review, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73, 662-677, 1995.

ZHU, J.-X.; MA, Y.; ZHANG, H. Gas-Solids Contact Efficiency in the Entrance Region of a Co-Current Downflow Fluidized Bed (*downer*). *Trans IChemE* 77 (A): 151-158, 1999.

ZHU, J.; QI, X.-B.; ZHANG, H.; Solids concentration in the fully developed region of circulating fluidized bed downers. *Powder Technology* 183, 417–425, 2008.

#### Anexos

ALGORITMO A: Solução do modelo fluidodinâmico do reator %-----%

 $\begin{array}{l} \textbf{Passo 1. Especifique as variáveis primeiramente independentes:} \\ \epsilon_o: Porosidade do leito (m<sup>3</sup> gás / m<sup>3</sup> tubo); \\ P_o: Pressão do gás (Pa); \\ U_{go}: Velocidade superficial do gás (m/s); \\ T: Temperatura (K) - constante -; \end{array}$ 

Passo 2. Especifique os parâmetros do sólido e do reator:  $\rho_p$ : Densidade do sólido-partícula (kg/m<sup>3</sup>); G<sub>s</sub>: Densidade de fluxo mássico do sólido (kg/m<sup>2</sup>\*s); dp: Diâmetro de partícula (m); D: Diâmetro do reator (m) – constante -; L: Altura do reator (m);

Passo 3. Especifique os componentes do sistema e sua composição (frações molares do gás à entrada).

**Passo 4.** Calcule a massa molar média do gás, a densidade do gás à entrada e a densidade de fluxo mássico de gás:

$$MM_{m_o} = \sum_{i=1}^{C} Y_{i_o} MM_i, \qquad \rho_{g_o} = \frac{P_o MM_{m_o}}{RT}, \qquad G_g = \rho_g U_{g_o}$$

**Passo 5.** Calcule à entrada do reator a vazão mássica do gás, as frações mássicas do gás, as vazões mássicas por componente e as vazões molares por componente:

$$A = \frac{\pi D^2}{4}, \quad M_{tot} = G_g A \quad , \quad W_{i_o} = \frac{Y_{i_o} M M_i}{\sum_{i=1}^{C} Y_{i_o} M M_i}, \quad M_{i_o} = W_{i_o} M_{tot} \quad , \quad F_{i_o} = \frac{M_{i_o}}{M M_i}$$

**Passo 6.** Integre numericamente as equações diferenciais acopladas (equações 4.11, 4.18, 4.20, 4.26 e 4.27).

Em cada passo da integração deve calcular-se a viscosidade, as forças de fricção e de arraste, a composição da mistura, as velocidades de reação, a densidade do gás e as velocidades do gás e das partículas segundo as equações:

$$\rho_{g} = \frac{G_{g}}{U_{g}}, \quad V_{g} = \frac{U_{g}}{\varepsilon}, \quad V_{p} = \frac{G_{s}}{\rho_{p}(1-\varepsilon)}$$
## ALGORITMO B: Otimização de um parâmetro empírico

**Passo 1**. Fixar o conjunto de dados experimentais com os casais ordenados

 $(Z_{exp}, V_{Pexp})$  e  $(Z_{exp}, \varepsilon_{exp})$ , junto com as respectivas especificações das variáveis de entrada e parâmetros do sólido e do reator (passo 1 e 2, algoritmo A), também as componentes e composição do gás (passo 3, algoritmo A). (No presente caso, conta-se com diferentes conjuntos de dados experimentais, medidos a diferentes valores da densidade de fluxo mássico de sólido (*Gs*) e velocidade superficial do gás ( $U_{go}$ )).

Passo 2. Fixar um valor de n suposto.

## Passo 3. Resolver o modelo fluidodinâmico

(passos 3 a 6, algoritmo A), nas posições específicas  $Z_{exp}$ , para obter os casais ordenados ( $Z_{exp}$ ,  $Vp_{cal}$ ) e ( $Z_{exp}$ ,  $\varepsilon_{cal}$ ).

Passo 4. Calcular a função objetivo, Equação 46.

**Passo 5.** Repetir os passos 1 a 4, empregando um método numérico de otimização até encontrar o valor de n que faz mínima a função objetivo. (Devido a que neste caso a evolução da função objetivo implica a integração numérica de um grupo de equações diferenciais altamente não lineares, um método de otimização do tipo gradiente, o qual requer do cálculo de derivadas numéricas demanda excessivo tempo de cálculo e pude apresentar problemas de convergência. Por tais razões, aqui se adotou um método de otimização direta, o método dos dois pontos de eliminação de regiões, o qual resulta eficiente).

**Passo 6.** Repetir os passos 1 a 5 para outro conjunto de dados experimentais. Correlacionar os diferentes valores do parâmetro ótimo com as variáveis de operação da forma  $n_{opt} = f(G_s, U_{go})$ . Dita correlação poderá ser usada para futuras simulações com o modelo matemático.

----- %