

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VANESSA HENRIQUES DANTAS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO
DE PRODUÇÃO DE GASOLINA
UTILIZANDO O MODELO CINÉTICO DE 10 *LUMPS***

CAMPINA GRANDE – PB

2010

VANESSA HENRIQUES DANTAS

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO
DE PRODUÇÃO DE GASOLINA
UTILIZANDO O MODELO CINÉTICO DE 10 *LUMPS***

Orientador: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Campina Grande como parte
dos requisitos exigidos para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

CAMPINA GRANDE – PB

2010



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

D192m Dantas , Vanessa Henriques.

Modelagem e simulação do processo de produção de gasolina utilizando o modelo cinético de 10 Lumps / Vanessa Henriques Dantas. – Campina Grande, 2011.

63 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves.

Referências.

1. Craqueamento Catalítico Fuidizado. 2. *Riser*. 3. Modelo Cinético de 10 *Lumps*. I. Título.

CDU 665.644.2 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DA ALUNA VANESSA HENRIQUES DANTAS**

**Título: Modelagem e Simulação do Processo de Produção de Gasolina
Utilizando o Modelo Cinético de 10 Lumps**

COMISSÃO EXAMINADORA

CONCEITO

Prof. José Jailson Nicacio Alves (Doutor)

APROVADO

(Orientador)

Prof. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos (Doutor)

APROVADO

(Examinador Interno)

Prof^a Vanja Maria de França Bezerra (Doutor)

APROVADO

(Examinadora Externa)

Prof. Romildo Pereira Brito (Doutor)

APROVADO

(Examinador Interno)

Campina Grande, 29 de setembro de 2010

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a DEUS pela sabedoria e saúde na condução deste trabalho, sem as quais não seria possível.

Aos meus pais, Genivaldo Dantas da Costa e Hebe Henriques da Costa, pelo amor, dedicação e encorajamento em todas as horas de minha vida.

A minha filha Helena Henriques Lopes de Carvalho, por todo o aprendizado e alegria que me proporciona todos os dias.

Ao meu esposo Pedro Uiran Lopes de Carvalho, pelo amor, apoio e compreensão.

Aos meus irmãos, pelo carinho e ajuda.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves, pela orientação e contribuições para a conclusão deste trabalho.

Ao CNPq, por proporcionar as condições necessárias à realização deste trabalho.

A Acto de Lima Cunha, pela ajuda em meus primeiros passos no CFX.

A todos os professores e colegas de pós-graduação e laboratório.

A todos aqueles que embora não tenham sido mencionados contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

O Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) é um processo industrial que converte hidrocarbonetos pesados em produtos de menor peso molecular em reatores *risers*. Neste trabalho, foram realizadas simulações numéricas do escoamento bifásico (catalisador e gás-óleo) através de um *riser*, empregando o pacote comercial de fluidodinâmica computacional CFX 12.0. Equações de conservação de massa, momento e energia para cada fase foram resolvidas utilizando o método numérico de volume finito. O modelo cinético de 10 *lumps* foi utilizado para prever as reações de craqueamento catalítico. As frações mássicas do *lump* da gasolina e *lump* do coque (coque + leves) calculadas na saída do aplicativo demonstraram boa concordância com os dados experimentais disponíveis. O *lump* da gasolina apresentou na saída uma fração mássica de 0,4254. Com base nos resultados das simulações, foi possível encontrar perfis de concentração, velocidade e pressão no *riser* com boa concordância com os relatados na literatura, mostrando que o modelo utilizado foi adequado para estimar a física do problema bifásico em um *riser* de FCC.

Palavras chave: Craqueamento catalítico fluidizado, *riser*, modelo cinético de 10 *lumps*

ABSTRACT

The Fluidized Catalytic Cracking (FCC) is an industrial process which converts heavy hydrocarbons into lower weight molecular products in *riser* reactors. In this study, we performed numerical simulations of two-phase flow (catalytic converter and gasoil) through a *riser*, using the commercial computational fluid dynamics package CFX 12.0. Conservation equations of mass, time and energy for each phase were solved using the finite volume numerical method. The *10 lumps* kinetic model was used to predict the reactions of catalytic cracking. The gasoline *lump* as well as the coke *lump* (light + coke) mass fractions calculated at the exit of the application showed good agreement with the available experimental data. The gasoline *lump* presented a mass fraction of 0.4254 in the exit. Based on the results of the simulations, we were able to determine profiles of concentration, speed and pressure in the *riser* reasonably similar to those reported in the literature, what indicates that the model used was adequate in order to estimate the physics of a two-stage problem in an FCC *riser*.

Keywords: Fluid Catalytic Cracking, *riser*, ten-lump kinetic model

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	3
2.1 – Objetivo Geral.....	3
2.2 – Objetivos Específicos	3
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 – Leito Fluidizado	4
3.2 – Craqueamento Catalítico	4
3.3 – Fluidodinâmica do <i>Riser</i>	8
3.4 – Cinética do Craqueamento Catalítico.....	9
3.4.1 – Modelo de 3 <i>Lumps</i>	10
3.4.2 – Modelo de 4 <i>Lumps</i>	11
3.4.3 – Modelo de 5 <i>Lumps</i>	11
3.4.4 – Modelo de 6 <i>Lumps</i>	14
3.4.5 – Modelo de 10 <i>Lumps</i>	15
4 – MODELO MATEMÁTICO: FLUIDODINÂMICA DO RISER	17
4.1 – Fase Gás.....	17
4.1.1 – Equação da Conservação de Massa	17
4.1.2 – Equação da Conservação de Movimento.....	17
4.1.3 – Tensões	18
4.1.4 – Modelo de Turbulência κ - $\epsilon\kappa$	18
4.2 – Fase Particulada.....	20
4.2.1 – Equação da conservação de massa	20
4.2.2 – Equação da Conservação de Movimento.....	21
4.2.3 – Tensões	21
4.2.4 – Modelo de Turbulência para a Fase Dispersa.....	21
4.3 – Força Entre – Fases	22
4.4 – Teoria Cinética do Escoamento Granular.....	23
4.4.1 – Temperatura Granular.....	24
4.4.2 – Pressão Efetiva da Fase Particulada	24
4.4.3 – Viscosidades para a Fase Particulada	25
4.5 – Condições Iniciais e de Contorno	26
5 – MODELO MATEMÁTICO: CINÉTICA DO CRAQUEAMENTO	27

5.1 – Conservação das Espécies Químicas	27
5.2 – Conservação de Energia	28
6 – METODOLOGIA	32
7 – MALHA NUMÉRICA	34
8 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
9 – CONCLUSÕES	58
10 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	59
11 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema simplificado de uma unidade de craqueamento catalítico fluidizado....	7
Figura 2 – Modelo de 3 <i>lumps</i>	10
Figura 3 – Modelo de 4 <i>lumps</i>	11
Figura 4 – Modelo de 5 <i>lumps</i>	12
Figura 5 – Modelo de 5 <i>lumps</i>	13
Figura 6 – Modelo de 5 <i>lumps</i>	13
Figura 7 – Modelo de 6 <i>lumps</i>	14
Figura 8 – Modelo de 10 <i>lumps</i>	16
Figura 9 – Seção transversal da malha numérica utilizada na simulação.....	34
Figura 10 – Vista axial da malha numérica.	35
Figura 11 – Perfil de fração mássica do lump ARH ao longo do <i>riser</i>	37
Figura 12 – Perfil de fração mássica do lump ASH ao longo do <i>riser</i>	38
Figura 13 – Perfil de fração mássica do lump PH ao longo do <i>riser</i>	39
Figura 14 – Perfil de fração mássica do lump NH ao longo do <i>riser</i>	40
Figura 15 – Perfil de fração mássica do lump ARL ao longo do <i>riser</i>	41
Figura 16 – Perfil de fração mássica do lump ASL ao longo do <i>riser</i>	42
Figura 17 – Perfil de fração mássica do lump PL ao longo do <i>riser</i>	43
Figura 18 – Perfil de fração mássica do lump NL ao longo do <i>riser</i>	44
Figura 19 – Perfil de fração mássica do lump gasolina ao longo do <i>riser</i>	45
Figura 20 – Perfil de fração mássica do lump coque ao longo do <i>riser</i>	46
Figura 21 – Frações mássicas dos componentes pesados ao longo do <i>riser</i>	47
Figura 22 – Frações mássicas dos componentes leves ao longo do <i>riser</i>	48
Figura 23 – Frações mássicas da gasolina ao longo do <i>riser</i>	49
Figura 24 – Frações mássicas do coque ao longo do <i>riser</i>	49
Figura 25 – Perfis de temperatura ao longo do <i>riser</i>	50
Figura 26 – Queda de pressão ao longo do <i>riser</i>	51
Figura 27 – Queda de pressão ao longo do <i>riser</i>	52
Figura 28 – Fração de volume ocupada pelo gás ao longo do <i>riser</i>	53
Figura 29 – Fração de volume ocupada pelo catalisador ao longo do <i>riser</i>	53
Figura 30 – Velocidades do catalisador e gasóleo ao longo do <i>riser</i>	54
Figura 31 – Velocidades do catalisador e gasóleo (sem reações) ao longo do <i>riser</i>	55
Figura 32 – Frações de volume ocupado pelo gás com e sem reação ao longo do <i>riser</i>	56
Figura 33 – Frações de volume ocupado pelo catalisador com e sem reação ao longo do <i>riser</i>	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constantes do Modelo $\kappa - \varepsilon^{\kappa}$	20
Tabela 2 – Dados cinéticos para o modelo de 10 <i>lumps</i>	30
Tabela 3 – Composição do gasóleo na entrada e pesos moleculares dos grupos.	31
Tabela 4 – Características de geometria e das condições operacionais do <i>riser</i>	33

NOMENCLATURA

Letras Latinas

C_D	Coeficiente de arraste	[-]
C_p	Calor específico a pressão constante	[kJ/(kg.K)]
C_j	Pseudo-concentração do <i>lump i</i>	[mol/m ³]
d_p	Diâmetro médio das partículas de catalisador	[μ m]
E_{ji}	Energia de ativação da reação	[J/mol]
e	Coeficiente de restituição para colisões sólido-sólido	[-]
G	Aceleração gravitacional	[m/s ²]
g_0	Função de distribuição radial	[-]
ΔH_r	Calor de reação	[J/mol]
H	Altura do reator	[m]
K	Condutividade térmica	[W/ (m.K)]
k_i	Constante de reação do <i>lump i</i>	[m ³ /(kg.s)]
k_{ji}^0	Fator pré-exponencial	[m ³ /(kg.s)]
L	Comprimento do reator	[m]
Nu	Número de <i>Nusselt</i>	[-]
PM_i	Peso molecular do <i>lump i</i>	[kg/kmol]
\overline{PM}	Peso molecular médio	[kg/kmol]
P	Pressão	[Pa]
\bar{P}	Pressão média	[Pa]
Pr	Número de Prandtl	[-]
R_r	Raio do reator	[m]
R	Constante universal dos gases ideais	[J/(K.mol)]
Re	Número de Reynolds	[-]
T_i	Temperatura da fase <i>i</i>	[K]
\bar{T}	Temperatura média	[K]
T	Tempo	[s]
V	Velocidade	[m/s]

γ_i	Fração mássica do <i>lump</i> i	[-]
Letras Gregas		
β_{gs}	Coefficiente de transferência de momento entre as fases	[-]
ε^k	Taxa de dissipação de turbulência da fase gasosa	[m ² /s ³]
ξ_s	Viscosidade de compressão	[kg/(m.s)]
γ_g	Tensor taxa de deformação	[Pa]
K	Energia cinética turbulenta da fase gasosa	[m ² /s ²]
P	Densidade	[kg/m ³]
Φ_p	Esfericidade das partículas de catalisador	[-]
φ_c	Constante de desativação do catalisador	[-]
Ω_i	Taxa de reação do <i>lump</i> i	[kg/(m ³ .s)]
Θ	Temperatura granular	[m ² /s ²]
ε_i	Fração volumétrica da fase i	[-]
τ_i	Tensor tensão da fase i	[Pa]
μ_s	Viscosidade dinâmica da fase particulada	[kg/(m.s)]
μ_g	Viscosidade efetiva da fase gasosa	[kg/(m.s)]
μ_g^l	Viscosidade laminar da fase gasosa	[kg/(m.s)]
μ_g^t	Viscosidade turbulenta da fase gasosa	[kg/(m.s)]

Subscritos

g	Fase gás
s	Fase particulada

Siglas

Ar _l	Aromáticos leves
Ar _h	Aromáticos pesados
Ar _{sl}	Aromáticos substituídos leves
Ar _{sh}	Aromáticos substituídos pesados
C	Coque
CFD	Computational Fluid Dynamics
FCC	Craqueamento catalítico em leito fluidizado
G	Gasolina
GLP	Gás liquefeito de petróleo
N _l	Naftenos leves
N _h	Naftenos pesados
P _l	Parafinas leves
P _h	Parafinas pesadas
TCC	Thermoform Catalytic Cracking

1 – INTRODUÇÃO

A fluidodinâmica computacional (CFD – *Computational Fluid Dynamics*) tornou-se uma importante ferramenta para ajudar a resolver, visualizar e interpretar sistemas multifásicos utilizando técnicas numéricas avançadas. Cada vez mais, essa ferramenta vem sendo utilizada em aplicações industriais, um exemplo típico é o avanço do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), unidades de FCC produzem hoje cerca de 40% da gasolina consumida.

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um assunto de interesse mundial, uma vez que o mesmo representa o coração da refinaria moderna. Apesar de ser conhecido há mais de 50 anos, o processo de FCC está em desenvolvimento contínuo, devido a mudanças na qualidade de produtos desejados e também nas características do petróleo processado. Sua função é a transformação de hidrocarbonetos de alto peso molecular em produtos de menor peso molecular e maior valor agregado, tais como gasolina e diesel.

O escoamento no interior do *riser* é de extrema complexidade, já que envolve uma série de fenômenos físicos e químicos (fluidodinâmica transferência de calor, transferência de massa e reações químicas). Apesar da existência de várias literaturas para se tentar representar esses fenômenos, ainda hoje não se sabe explicar todos os fenômenos que ocorrem no interior do reator.

O presente trabalho concentra-se na modelagem fluidodinâmica e na cinética de craqueamento do *riser* de FCC.

Foram realizadas simulações numéricas do escoamento bifásico (catalisador e gásóleo) através de um *riser* utilizando a abordagem euleriana e uma cinética de craqueamento de 10 *lumps* para simular o processo de craqueamento catalítico do gásóleo no interior do *riser*.

Muitas reações complexas ocorrem durante o processo de FCC, mas as de principal interesse são aquelas em que moléculas grandes são craqueadas em menores, reduzindo assim seu ponto de ebulição para a faixa mais útil da gasolina, óleo leve e de

produtos gasosos. A descrição de misturas complexas, agregando um grande número de compostos químicos em um menor número de pseudocomponentes (*lumps*) tem sido amplamente utilizada na indústria para fornecer aproximações tratáveis e para a estequiometria cinética destas misturas (KRAMBECK, 1991).

2 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

O objetivo geral desta proposta de dissertação é implementar no CFX 12.0 , a fluidodinâmica e a cinética de craqueamento catalítico do gasóleo no interior de um *riser* para produção de gasolina.

2.2 – Objetivos Específicos

- ✓ Simulação da fluidodinâmica para escoamento gás-sólido no interior de um *riser*;
- ✓ Implementação do modelo cinético do craqueamento do gasóleo;
- ✓ Simulação da conversão do craqueamento do gasóleo;
- ✓ Validação do modelo matemático com dados da literatura.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Leito Fluidizado

Dentro da indústria química os leitos fluidizados vêm sendo utilizados desde o início do século XX, principalmente utilizados na indústria de petróleo.

Com a utilização cada vez maior de petróleo e a demanda por tipos específicos de combustíveis, especialmente devido à guerra na Europa, houve grande interesse em processos que suprissem tais demandas.

Alguns processos que utilizavam leito fixo tornavam a produção em larga escala bastante cara, já que o catalisador utilizado tinha que ser regenerado, além de dificuldades em controlar a temperatura. Como uma extensão destes processos surgiu o *Thermofofor Catalytic Cracking* ou Craqueamento Catalítico Termofor (TCC), que utilizava dois leitos interligados, sendo um o reator e o outro o regenerador. Em paralelo foi desenvolvido um sistema que consistia em um circuito completo de transporte pneumático, consistindo em leitos fluidizados e linhas de transporte, com a finalidade de craqueamento catalítico de querosene. O desenvolvimento desta tecnologia ficou conhecido como *Fluid Catalytic Cracking* ou Craqueamento Catalítico (FCC). Alguns problemas tiveram que ser superados, como por exemplo, recuperação do catalisador, a aeração do leito e erosão das linhas de transporte. Assim foi construída a primeira unidade de FCC comercial em 1942 nos Estados Unidos (HODAPP, 2009).

3.2 – Craqueamento Catalítico

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é utilizado na indústria petroquímica com a finalidade de transformar hidrocarbonetos de alto peso molecular em produtos de menor peso molecular e maior valor agregado, tais como gasolina e GLP.

Até o início do século passado, toda a gasolina era obtida através da destilação direta do petróleo. O processo de craqueamento de petróleo surgiu da necessidade de

produção de gasolina e outros derivados de petróleo em grandes quantidades e alta qualidade, assim como o aproveitamento de resíduos pesados.

A partir da segunda década do século passado, começaram a surgir processos comerciais de craqueamento, objetivando suprir as necessidades da indústria automobilística. Iniciando com o craqueamento térmico, o processo mais tarde passou a utilizar a versão catalítica, em leitos fixos, móvel ou fluidizado, desenvolvendo-se de forma notável esta última concepção até atingir o estágio que se tem atualmente, em que o craqueamento catalítico fluidizado (FCC) é praticamente um processo imprescindível às modernas refinarias.

O FCC é hoje um processo largamente difundido em todo o mundo, devido principalmente a dois fatores: 1) Contribui eficazmente com a refinaria no sentido de ajustar sua produção às reais necessidades do mercado consumidor local, devido à sua grande flexibilidade operacional; 2) Devido ao aspecto econômico, transformando frações residuais, de baixo valor comercial, em derivados nobres de alto valor tais como gasolina e GLP, o craqueamento catalítico aumenta muito os lucros da refinaria, devido à sua extraordinária rentabilidade (ABADIE, 1997).

O processo de craqueamento catalítico pode ser dividido em quatro seções: conversão, fracionamento, recuperação de gases e tratamentos, dos quais apenas a conversão é de interesse deste trabalho. A seção de conversão é composta basicamente pelos seguintes equipamentos: riser, vaso de separação, ciclones, retificador e regenerador.

Este trabalho está focado no *riser*, que é um tubo vertical de grande relação altura/diâmetro por onde passa uma mistura de gasóleo vaporizado, vapor d' água e catalisador sólido, a função deste equipamento é proporcionar as melhores condições para que as reações desejáveis de craqueamento ocorram. O gasóleo na fase líquida é aquecido a aproximadamente 250°C, e é misturado com vapor d' água e injetado lateralmente no *riser* através de bicos dispersores que irão pulverizar o gasóleo de tal forma a facilitar sua vaporização. Ao mesmo tempo, pelo fundo do *riser*, uma mistura de catalisador e vapor de elevação que está em alta temperatura (650°C-750°C) flui pelo *riser* até alcançar o gasóleo, a partir deste momento as reações de craqueamento começam a ocorrer, enquanto que progressivamente o coque formado nas reações vai aderindo à superfície do catalisador até a sua completa desativação.

Imediatamente após a saída do *riser*, as partículas de catalisador, recobertas de coque tendem a descer por efeito da gravidade para o fundo do vaso de separação, este é um espaço físico destinado a propiciar a separação inercial entre as partículas do catalisador e os gases provenientes do craqueamento. Esta separação é devido à diminuição da velocidade dos vapores em ascensão e pelo aumento do diâmetro do equipamento. Eventualmente, partículas finas de catalisador sobem junto com a corrente gasosa (vapores de hidrocarbonetos craqueados, vapor d'água e gases inertes), estes são separados através de uma bateria de ciclones. Contudo, têm-se ainda vapores de hidrocarbonetos que ocupam os poros do catalisador que precisam ser recuperados. Isto é conseguido através de um equipamento chamado de retificador ou stripper que é constituído de uma série de chicanas por onde passa um fluxo ascendente de vapor d'água em contra-corrente à descida do catalisador, permitindo assim a recuperação de uma quantidade considerável de hidrocarbonetos. Em seguida, o catalisador desce até o regenerador que tem a função de queimar depósitos de carbono alojados na superfície externa e dentro dos poros do catalisador, transformando-os em gases de combustão e reativando o catalisador.

A queima do coque causa não só a regeneração do catalisador, mas também uma intensa liberação de calor, elevando a temperatura do catalisador regenerado para cerca de 650°C – 750°C. Essa grande geração de energia provinda da combustão do coque é a maior fonte de calor para o processo, essa energia é suficiente não só para aquecer e vaporizar a carga como também suprir todas as necessidades térmicas das reações de craqueamento.

A Figura 1 apresenta, de forma simplificada, o esquema de uma unidade de craqueamento catalítico fluidizado (Fonte: FROMENT, G. F., BISCHOFF, 1990).

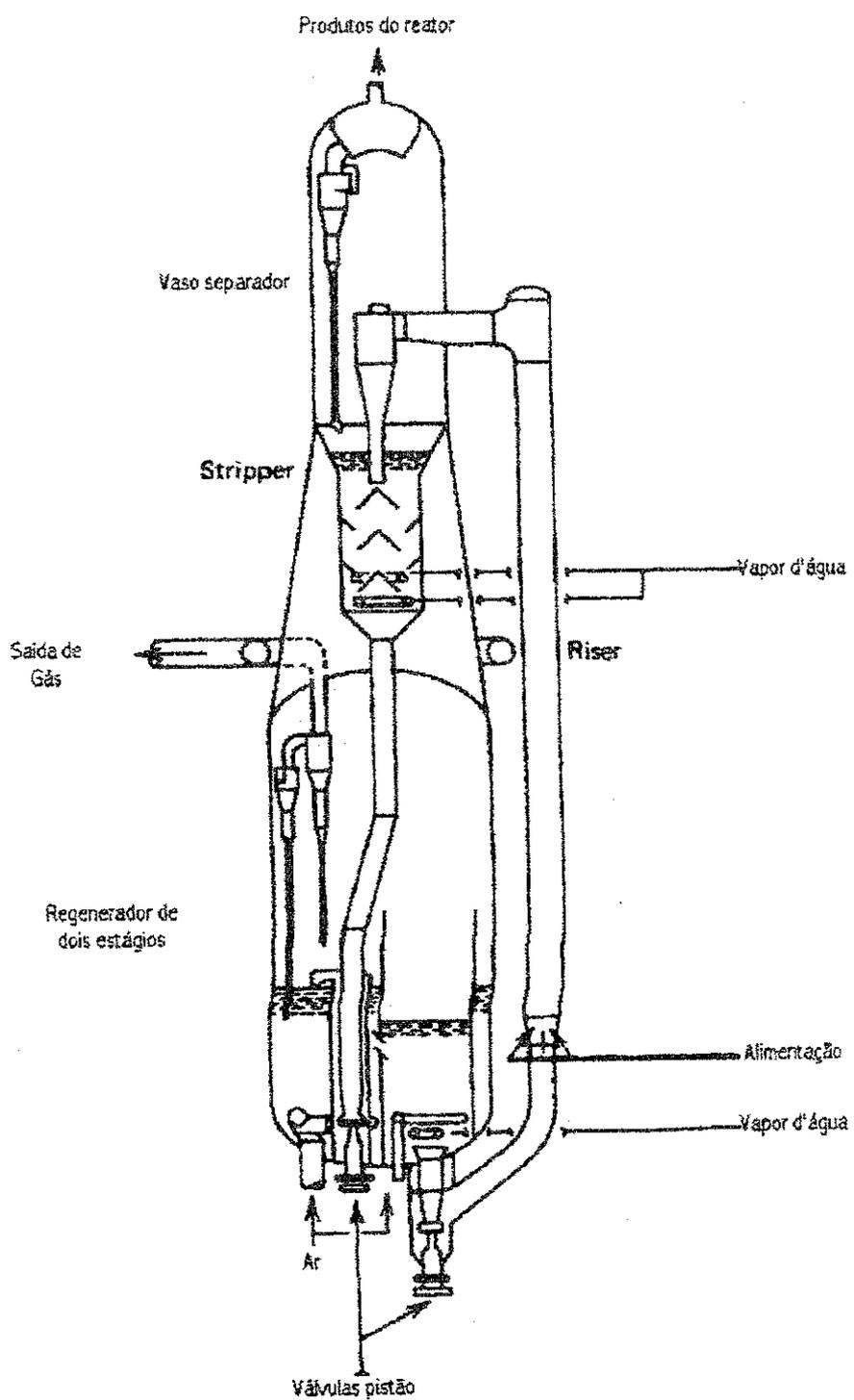


Figura 1 – Esquema simplificado de uma unidade de craqueamento catalítico fluidizado.

3.3 – Fluidodinâmica do *Riser*

O *riser* possui duas entradas (inferior e lateral) e uma saída. Na entrada lateral, a mistura de gás-óleo e vapor d'água é injetada através de bicos dispersores e ao mesmo tempo na entrada inferior do *riser*, é injetada uma mistura de catalisador e vapor de elevação (*lift*) que flui pelo *riser* até alcançar o gás-óleo, que se vaporiza quase que instantaneamente, dando assim início as reações de craqueamento.

A zona de entrada do *riser* é caracterizada como a região mais complexa, pois observamos os maiores gradientes de pressão, temperatura e concentração, já que as cargas têm temperaturas diferentes. O conhecimento do escoamento na região de contato entre catalisador e gás-óleo é fundamental para o entendimento dos fenômenos que ocorrem no *riser*, pois as variáveis de processo são afetadas pela forma como esse contato é realizado (ROSA, 2002).

Muitos modelos fluidodinâmicos para descrever o escoamento no interior do *riser* podem ser encontrados na literatura que vai do mais simples até com o mais alto grau de complexidade. O tipo de modelo fluidodinâmico utilizado depende do enfoque da simulação (controle, projeto, criação do modelo cinético, etc.).

A modelagem matemática de escoamentos multifásicos é bastante complexa, devido principalmente as interações que ocorrem intra e interfases.

No caso do escoamento gás-sólido, do ponto de vista microscópico, cada partícula de catalisador deveria ser modelada individualmente através da segunda lei de Newton (referencial lagrangeano) e para a fase gás as equações de Navier-Stokes são utilizadas (referencial euleriano). Como necessitaria de um grande número de equações, devido ao grande número de partículas, considera-se o conjunto de partículas (fase dispersa) como um fluido, tornando assim, o sistema composto por duas fases contínuas interpenetrantes. Logo, as equações de Navier-Stokes poderão ser utilizadas para ambas as fases, mas serão necessárias equações para determinar a pressão e viscosidade do sólido. Segundo NIEUWLAND et al. (1996), para sistemas com alta concentração de partículas (> 1%), pode-se tratar o conjunto de partículas como uma fase contínua.

3.4 – Cinética do Craqueamento Catalítico

A carga da unidade de FCC é uma mistura contendo em torno de 10^4 tipos de hidrocarbonetos, principalmente parafinas, naftenos e aromáticos, em que as concentrações destes influenciam diretamente na formação dos produtos.

De uma maneira geral, a produção de gasolina é alta quando se craqueia cortes ricos em naftenos ou alquilbenzenos, média para cortes parafínicos e baixa para compostos aromáticos polinucleados. A formação de leves varia de modo similar ao da gasolina e a formação de coque é muito maior quando a alimentação é rica em compostos polinucleados (LANSARIN, 1997).

A complexidade da carga é um dos principais obstáculos para a modelagem e simulação de uma unidade de FCC. Devido a complexidade química do gasóleo, bem como o complexo mecanismo de reações envolvidas no processo, ainda não é possível descrever através de um modelo cinético todas as reações de uma unidade de FCC, para isto foi criada uma saída elegante e muito eficiente, ao invés de considerar todos os hidrocarbonetos existentes junto com todas as reações químicas possíveis de ocorrerem, a forma largamente utilizada é a de reunir elementos químicos (hidrocarbonetos) com propriedades e comportamento semelhantes em grupos (denominados de *lumps*), e então, criar modelos cinéticos com base nestes grupos previamente estabelecidos.

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

3.4.1 – Modelo de 3 *Lumps*

WEEKMAN (1968) propôs na sua modelagem uma cinética de 3 *lumps*. Este é o modelo mais simples e foi idealizado da seguinte forma: o primeiro *lump* representa a carga (gasóleo), um segundo *lump* é criado para a gasolina e o terceiro *lump* inclui o coque e os demais produtos, como mostrado esquematicamente na Figura 2.

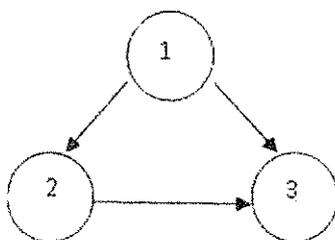


Figura 2 – Modelo de 3 *lumps*.

Onde:

1. Gasóleo;
2. Gasolina (e compostos com mais de 5 carbonos);
3. Outros produtos (compostos contendo de 1 – 4 carbonos e coque).

Os principais problemas apresentados pelo modelo de três classes são: a necessidade de que sejam estimadas constantes de reação para cada tipo de carregamento e o modelo não permite a determinação da concentração de coque.

Para simulações que modelam simultaneamente o *riser* e o regenerador, não é viável, a utilização do modelo de 3 *lumps*, uma vez que a temperatura do regenerador é dependente diretamente da quantidade de coque.

3.4.2 – Modelo de 4 *Lumps*

Para minimizar os problemas do modelo de 3 *lumps* de WEEKMAN (1968), muitos pesquisadores como HAN e CHUNG (2001) utilizam-se do modelo com 4 *lumps*. O modelo proposto por BRASSETTI e LASA (1997) é uma melhoria do modelo de 3 *lumps*, eles resolveram o problema da impossibilidade de se determinar separadamente a conversão de coque, mas, o GLP que é um produto de grande interesse, ainda não era possível de ser obtido separadamente, como mostra a Figura 3.

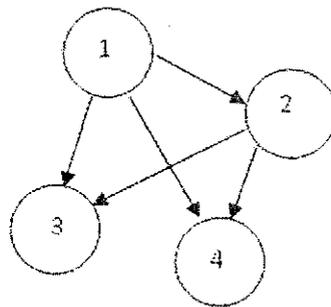


Figura 3 – Modelo de 4 *lumps*.

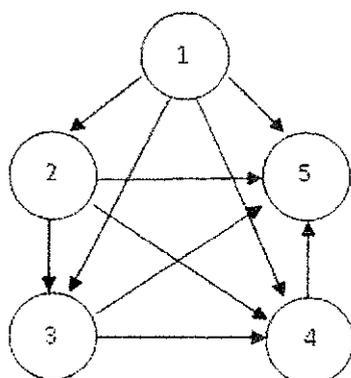
Onde:

1. Gasóleo;
2. Gasolina (e compostos com mais de 5 carbonos);
3. Coque;
4. Gases Leves (compostos gasosos contendo de 1 – 4 carbonos).

3.4.3 – Modelo de 5 *Lumps*

Foram encontradas na literatura três variações para esse tipo de modelo: o de PITAULT *et al.* (1994), de LAROCCA *et al.* (1990) e o de JUÁREZ *et al.* (1999).

PITAULT *et al.* (1994), para obtenção do seu modelo dividiram o gasóleo em dois *lumps*: o *lump* para o gasóleo e um para o óleo de ciclo leve (LCO), mantiveram os *lumps* da gasolina, coque e gases leves do modelo de 4 *lumps* como representado na Figura 4.

Figura 4 – Modelo de 5 *lumps*.

Onde:

1. Gasóleo;
2. Óleo de ciclo leve (LCO);
3. Gasolina;
4. Gás combustível;
5. Coque.

Na determinação do modelo PITAULT *et al.* (1994), organizaram seu modelo com base em seu ponto de ebulição, mas levando também em consideração a composição química de cada *lump*.

O modelo de LAROCCA *et al.* (1990) divide a alimentação em vários *lumps* para tentar fazer com que as constantes cinéticas sejam independentes do tipo de carregamento. No modelo têm-se o gasóleo representado por três *lumps* (parafínicos, naftênicos e aromáticos) e os outros dois *lumps* são a gasolina e o coque mais gases leves, como mostrado na Figura 5.

Assim como os modelos de 3 e 4 *lumps*, este modelo apresenta ainda a dificuldade da não determinação separada de produtos de grande interesse comercial, como o GLP e o LCO.

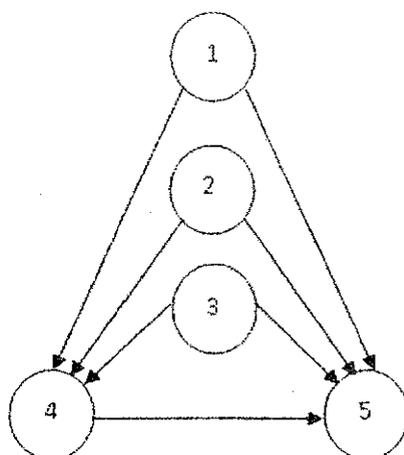


Figura 5 – Modelo de 5 lumps.

Onde:

1. Parafínicos;
2. Naftênicos;
3. Aromáticos;
4. Gasolina;
5. Coque e compostos contendo de 1 – 4 carbonos.

JUÁREZ *et al.* (1999) desenvolveram um modelo de 5 lumps, no qual o lump dos gases leves do modelo de 4 lumps é dividido em GLP e gás combustível, essa modificação foi realizada pensando na importância econômica do GLP, de acordo com a Figura 6.

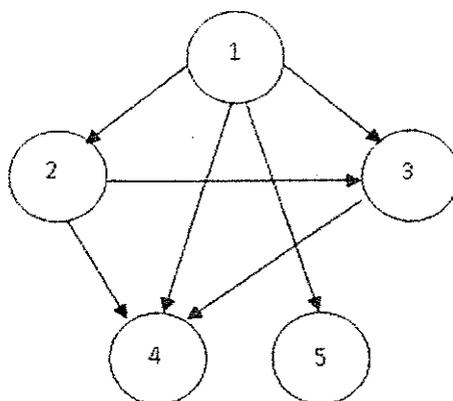


Figura 6 – Modelo de 5 lumps.

Onde:

1. Gasóleo;
2. Gasolina;
3. GLP;
4. Gás combustível;
5. Coque.

3.4.4 – Modelo de 6 *Lumps*

O modelo contendo 6 *lumps* é uma combinação dos modelos de 5 *lumps* apresentados por JUÁREZ *et al.* (1999) e PITAULT *et al.* (1994). O modelo apresenta um *lump* para o GLP proveniente do modelo de JUÁREZ *et al.* (1999) e um *lump* para o óleo de ciclo leve (LCO) do modelo de PITAULT *et al.* (1994). Este modelo contém também *lumps* para o gasóleo, gasolina, coque e para o gás combustível, todos estes *lumps* apresentados por ambos os modelos citados. O modelo cinético está esquematizado na Figura 7.

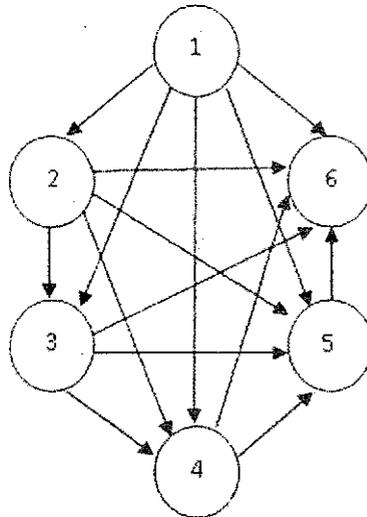


Figura 7 – Modelo de 6 *lumps*.

Onde:

1. Gasóleo;
2. Óleo de ciclo leve (LCO);
3. Gasolina;
4. GLP;
5. Gás combustível.
6. Coque.

Um ponto positivo deste modelo é a previsão do comportamento de produtos de grande interesse comercial utilizando poucos *lumps*, já uma desvantagem do mesmo é que pelo fato do carregamento ser descrito por apenas um *lump*, necessita-se de constantes cinéticas para cada tipo de carga.

3.4.5 – Modelo de 10 *Lumps*

JACOB *et al.* (1976) desenvolveram um modelo de 10 *lumps* no qual utilizam mais de um *lump* para descrever a carga, buscando com isto que as constantes cinéticas sejam menos dependentes do tipo de carregamento.

No modelo de 10 *lumps*, existem quatro pseudo-componentes de hidrocarbonetos pesados (com maior peso molecular) que, ao reagirem, formam outros quatro, além da gasolina e coque. A alimentação desta forma é uma mistura dos quatro grupos de hidrocarbonetos pesados.

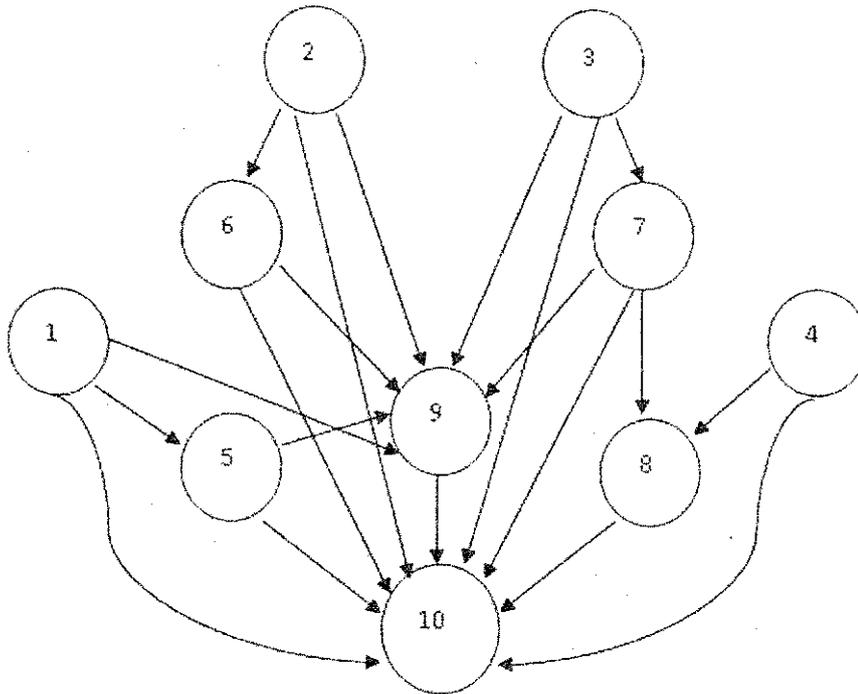


Figura 8 – Modelo de 10 *lumps*.

Onde:

1. Parafinas pesadas (P_h);
2. Naftenos pesados (N_h);
3. Aromáticos substituídos pesados (Ar_{sh});
4. Aromáticos pesados (Ar_h);
5. Parafinas leves (P_l);
6. Naftenos leves (N_l);
7. Aromáticos substituídos leves (Ar_{sl});
8. Aromáticos leves (Ar_l);
9. Gasolina (G);
10. Coque + leves (C).

Os pseudo-componentes de aromáticos substituídos não contribuem para a formação de gasolina e não há interação entre os grupos de parafinas, naftenos e aromáticos.

4 – MODELO MATEMÁTICO: FLUIDODINÂMICA DO RISER

A modelagem do escoamento bifásico (catalisador e gás) através de um *riser* foi realizada segundo uma abordagem euleriana para ambas as fases. Assim sendo, as equações de transporte de quantidade de movimento foram similares para as mesmas. Esta abordagem adota a hipótese do *continuum*, a qual considera que toda a matéria é contínua, *i.e.*, não há vazios ou espaços, nem corpos pontiformes como moléculas ou sólido particulado. Também considera a interpenetrabilidade das fases, ou seja, ambas as fases podem ocupar o mesmo volume de controle, não tendo, porém um espaço definido para cada uma, sendo que a fração volumétrica é a variável que quantifica cada fase.

O modelo matemático do processo consiste nos balanços de massa, quantidade de movimento cada fase e de equações constitutivas que devem ser resolvidas em conjunto para o fechamento do modelo.

4.1 – Fase Gás

4.1.1 – Equação da Conservação de Massa

A equação da continuidade para a fase gás sem transferência de massa para a fase particulada é dada por:

$$\frac{\partial(\rho_g \varepsilon_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \varepsilon_g \mathbf{v}_g) = 0 \quad (1)$$

Onde ρ_g é a densidade, ε_g é a fração volumétrica, \mathbf{v}_g é o vetor velocidade média volumétrica da fase gás.

4.1.2 – Equação da Conservação de Movimento

$$\frac{\partial(\rho_g \varepsilon_g \mathbf{v}_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \varepsilon_g \mathbf{v}_g \mathbf{v}_g) = \nabla \cdot (\varepsilon_g \boldsymbol{\tau}_g) + \beta_{gs}(\mathbf{v}_s - \mathbf{v}_g) + \varepsilon_g \rho_g \mathbf{g} + P_g \nabla \varepsilon_g - \frac{2}{3} \nabla \rho_g k_g \quad (2)$$

4.1.3 – Tensões

$$\tau_g = -P_g \mathbf{I} + 2\mu_g \gamma_g \quad (3)$$

Em que,

$$\gamma_g = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{v}_g + \nabla \mathbf{v}_g^T) - \frac{1}{3}(\nabla \cdot \mathbf{v}_g) \mathbf{I} \quad (4)$$

Onde τ_g é o tensor tensão, μ_g é a viscosidade efetiva, P_g é pressão efetiva, γ_g é o tensor taxa de deformação, \mathbf{I} é o tensor unitário e o subscrito g representa a fase gás.

4.1.4 – Modelo de Turbulência $\kappa - \varepsilon^k$

A viscosidade da fase gasosa pode ser estimada a partir de qualquer modelo de turbulência (ALVES, 1998).

Didaticamente, os modelos de turbulência dependentes da viscosidade turbulenta são subdivididos em Modelos a Zero Equações de Transporte, Modelos a Uma Equação de Transporte e Modelos a Duas Equações de Transporte. Na categoria dos Modelos a Zero Equações de Transporte podem ser enquadrados o Modelo de Mistura de Prandtl e o *Large Edge Simulation* (LES). Na categoria dos Modelos a Uma Equação de Transporte podem ser citados o Modelo Spalart-Allmaras e o Modelo $\kappa - L$, onde a energia cinética turbulenta (κ) é calculada pela solução de uma equação de transporte adicional, ao passo que o comprimento característico (L) é estimado para cada problema em análise. Finalmente, na categoria dos Modelos a Duas Equações de Transporte, estão inclusos o Modelo $\kappa - \varepsilon^k$ e o Modelo $\kappa - \omega$, nos quais duas equações de transporte são deduzidas e resolvidas.

Os modelos mais completos são os modelos de duas equações, sendo o mais utilizado o Modelo $\kappa - \varepsilon^k$, no qual a viscosidade turbulenta é considerada como um escalar e posta na dependência da energia cinética turbulenta (κ) e na taxa de dissipação de turbulência (ε^k). É interessante ressaltar que o Modelo $\kappa - \varepsilon^k$ é um modelo semi-empírico, simultaneamente baseado em considerações fenomenológicas e empíricas.

A viscosidade efetiva da fase gasosa para a turbulência é dada por:

$$\mu_g = \mu_g^l + \mu_g^t \quad (5)$$

No ANSYS CFX 12.0, o Modelo $\kappa - \varepsilon^\kappa$ associa a viscosidade turbulenta μ_g^t com a energia cinética turbulenta κ e sua dissipação ε^κ via a seguinte relação:

$$\mu_g^t = C_\mu \rho_g \frac{\kappa^2}{\varepsilon^\kappa} \quad (6)$$

Onde C_μ é uma constante.

Para determinar κ e ε^κ são acrescentadas duas equações diferenciais de transporte para a energia cinética turbulenta e para a sua dissipação.

$$\frac{\partial(\rho_g \varepsilon_g \kappa)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \varepsilon_g \mathbf{v}_g \kappa) = \nabla \cdot \left[\varepsilon_g \left(\mu_g^l + \frac{\mu_g^t}{\sigma_\kappa} \right) \nabla \kappa \right] + \varepsilon_g (P_\kappa + P_{\kappa b} - \rho_g \varepsilon^\kappa) \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_g \varepsilon_g \varepsilon^\kappa)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \varepsilon_g \mathbf{v}_g \varepsilon^\kappa) = \\ = \nabla \cdot \left[\varepsilon_g \left(\mu_g^l + \frac{\mu_g^t}{\sigma_{\varepsilon^\kappa}} \right) \nabla \varepsilon^\kappa \right] + \frac{\varepsilon_g \kappa}{\varepsilon^\kappa} (C_{\varepsilon 1} (P_\kappa + P_{\varepsilon^\kappa b}) - C_{\varepsilon 2} \rho_g \varepsilon^\kappa) \end{aligned} \quad (8)$$

Onde:

$C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_κ e $\sigma_{\varepsilon^\kappa}$ são constantes;

$P_{\varepsilon^\kappa b}$ e $P_{\kappa b}$ representam a influência das forças de empuxo;

P_κ é a produção de turbulência devido às forças viscosas.

Os valores das constantes $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_κ e $\sigma_{\varepsilon^\kappa}$ do Modelo $\kappa - \varepsilon^\kappa$ estão listados na Tabela 1 (FONTE: ANSYS CFX 12.0).

Tabela 1 – Constantes do Modelo $\kappa - \epsilon^{\kappa}$.

C_{μ}	$C_{\epsilon 1}$	$C_{\epsilon 2}$	σ_{κ}	$\sigma_{\epsilon^{\kappa}}$
0,09	1,44	1,92	1,30	1,00

A produção de turbulência devido às forças viscosas P_{κ} é expressa através da Eq. (9):

$$P_{\kappa} = \mu_g^t \nabla \mathbf{v}_g \cdot (\nabla \mathbf{v}_g + \nabla \mathbf{v}_g^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{v}_g (3\mu_g^t \nabla \cdot \mathbf{v}_g + \rho_g \kappa) + P_{\kappa b} \quad (9)$$

Para escoamento incompressível, $\nabla \cdot \mathbf{v}_g$ é pequeno e, o segundo termo do lado direito da Eq. (9) não contribui significativamente para a produção. Para o fluxo compressível, $\nabla \cdot \mathbf{v}_g$ só é grande em regiões com alta velocidade de divergência, como a choques.

4.2 – Fase Particulada

4.2.1 – Equação da conservação de massa

A equação da continuidade para a fase particulada sem transferência de massa para a fase gás é dada por:

$$\frac{\partial(\rho_s \epsilon_s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \epsilon_s \mathbf{v}_s) = 0 \quad (10)$$

Onde ρ_s é a densidade, ϵ_s é a fração volumétrica, \mathbf{v}_s é o vetor velocidade média volumétrica da fase particulada.

4.2.2 – Equação da Conservação de Movimento

$$\frac{\partial(\rho_s \varepsilon_s \mathbf{v}_s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \varepsilon_s \mathbf{v}_s \mathbf{v}_s) = \nabla \cdot (\varepsilon_s \boldsymbol{\tau}_s) + \beta_{gs}(\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_s) + \varepsilon_s \rho_s \mathbf{g} + \varepsilon_s \nabla P_g \quad (11)$$

Onde P_g é a pressão do gás, $\boldsymbol{\tau}_s$ é o tensor tensão, β_{gs} é o coeficiente de transferência de quantidade de movimento entre as fases e \mathbf{g} é o vetor aceleração da gravidade. O termo devido à pressão do gás é a força “buoyant” (força de empuxo) agindo sobre a partícula.

4.2.3 – Tensões

$$\boldsymbol{\tau}_s = (-P_s + \xi_s \nabla \cdot \mathbf{v}_s) \mathbf{I} + 2\mu_s \boldsymbol{\gamma}_s \quad (12)$$

Em que,

$$\boldsymbol{\gamma}_s = \frac{1}{2} (\nabla \mathbf{v}_s + \nabla \mathbf{v}_s^T) - \frac{1}{3} (\nabla \cdot \mathbf{v}_s) \mathbf{I} \quad (13)$$

Onde $\boldsymbol{\tau}_s$ é o tensor tensão, μ_s é a viscosidade efetiva, P_s é pressão efetiva, $\boldsymbol{\gamma}_s$ é o tensor taxa de deformação, \mathbf{I} é o tensor unitário, ξ_s é viscosidade de compressão e o subscrito s representa a fase particulada.

4.2.4 – Modelo de Turbulência para a Fase Dispersa

O *software* CFX permite para a modelagem de escoamentos multifásicos a utilização de um modelo de turbulência por fase. Para a fase dispersa um modelo algébrico denominado de *zero-equation* está disponível no CFX. Este modelo usa uma relação algébrica que correlaciona a viscosidade turbulenta da fase dispersa como sendo proporcional a viscosidade de turbilhões (*eddy viscosity*) da fase contínua. A Eq. (14) denota esta proporcionalidade.

$$\mu_s = \frac{\mu_g \rho_s}{\sigma \rho_g} \quad (14)$$

onde o parâmetro σ é o numero turbulento de Prandtl, cujo valor é a unidade para leitos de bolhas ou para partículas de pequeno diâmetro. Para grandes partículas sólidas em uma fase gás pode ser melhor usar um valor maior que 1.

4.3 – Força Entre – Fases

A força resistiva entre as fases é modelada por:

$$F_{res} = \beta_{gs}(\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_s) \quad (15)$$

O coeficiente de transferência de quantidade de movimento entre as fases β_{gs} , pode ser predito para escoamentos concentrados ($\varepsilon_g < 0,8$) através da Equação de Ergun.

$$\beta_{gs} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_g)^2 \mu_g^l}{d_p^2 \Phi_p \varepsilon_g} + \frac{7}{4} \frac{(1 - \varepsilon_g) \rho_g |\mathbf{v}_s - \mathbf{v}_g|}{d_p \Phi_s} \quad (16)$$

Onde d_p é o diâmetro médio das partículas de catalisador e Φ_s é a esfericidade das partículas de catalisador.

Para escoamentos diluídos ($\varepsilon_g \geq 0,8$), o coeficiente de transferência de quantidade de movimento entre as fases (β_{gs}) é obtido da seguinte forma:

$$\beta_{gs} = \frac{3}{4} C_D \frac{\rho_g \varepsilon_s |\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_s|}{d_p \Phi_s} f(\varepsilon_g) \quad (17)$$

Onde C_D é o coeficiente de arrasto.

No modelo proposto por WEN & YU (1966) para o cálculo do coeficiente de

transferência de quantidade de movimento entre as fases, usa-se $f(\varepsilon_g) = 1$ na Eq. (17) e GIDASPOW (1994) propõe que $f(\varepsilon_g) = \varepsilon_g^{-2,65}$.

Dentre as muitas correlações encontradas na literatura, o cálculo do coeficiente de arrasto é dado pela Eq. (18) proposta por Schiller and Nauman (1993) aplicada para regimes viscosos e a Eq. (19) que se aplica à regimes inerciais:

$$C_D = \frac{24}{Re} (1 + 0,15Re^{0,687}), \quad Re \leq 1000 \quad (18)$$

$$C_D = 0,44, \quad Re > 1000 \quad Re > 1000 \quad (19)$$

Onde Re é o número de Reynolds, e este é obtido conforme a expressão:

$$Re = \frac{\varepsilon_g \rho_g |\mathbf{v}_g - \mathbf{v}_s| d_p \Phi_s}{\mu_g^l} \quad (20)$$

4.4 – Teoria Cinética do Escoamento Granular

Esta teoria busca representar as interações entre a fase particulada de um escoamento multifásico. Ela é baseada na teoria cinética dos gases densos, porém a temperatura usual é substituída por uma temperatura granular.

Um dos trabalhos pioneiros na teoria cinética do escoamento granular é o de JENKINS e SAVAGE (1983), o estudo foi baseado na suposição de que, sob certas condições de escoamento, as colisões entre as partículas fornecem o principal mecanismo para o transporte de propriedades, tais como energia e momento, contudo tal estudo não leva em conta as propriedades inerciais e viscosas do fluido escoante

LUN et al. (1984) aprimoraram os estudos de JENKINS e SAVAGE (1983), uma vez que forneceram uma derivação mais cuidadosa das integrais de colisão e também obtiveram uma relação do coeficiente de restituição e , com a taxa de deformação e a média quadrática das flutuações da velocidade.

DING e GIDASPOW (1990) desenvolveram um modelo preditivo bifásico para a teoria cinética, levando em conta o fluido intersticial.

Para sistemas binários, HUILIN e GIDASPOW (2003) propuseram que a temperatura granular de cada fase fosse calculada separadamente. BENYAHIA et al. (2005) fizeram avaliações acerca das condições de contorno para sistemas gás-sólido turbulentos utilizando a KTGF. JIRADILOK et al. (2006), utilizaram uma correlação de arraste corrigida para a formação de clusters juntamente com a KTGF, conseguindo assim, prever regiões densas.

4.4.1 – Temperatura Granular

A temperatura granular é definida para ser proporcional ao quadrado da média das flutuações de velocidade da fase sólida devido às colisões das partículas e é expressa por:

$$\Theta = \frac{1}{3} \overline{v_s'^2} \quad (21)$$

Onde Θ é a temperatura granular.

DING e GIDASPOW (1990) propuseram a seguinte expressão para a determinação da temperatura granular.

$$\Theta = \frac{1}{15(1-e)} d_p^2 S_{ij}^2 \quad (22)$$

Onde para a fase particulada

$$S_{ij}^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)^2 \quad (23)$$

4.4.2 – Pressão Efetiva da Fase Particulada

A pressão da fase particulada é obtida pela modificação da equação de estado para

gases ideais, levando-se em conta as colisões inelásticas e o empacotamento máximo de sólidos.

$$P_s = \varepsilon_s \rho_s [1 + 2(1 + e)\varepsilon_s g_0] \Theta \quad (24)$$

Onde e é o coeficiente de restituição para colisões sólido-sólido e g_0 é a função de distribuição radial.

GIDASPOW (1994) propõe a função de distribuição radial dada por:

$$g_0 = 0,6 \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_{s,max}} \right)^{1/3} \right]^{-1} \quad (25)$$

4.4.3 – Viscosidades para a Fase Particulada

Normalmente, a viscosidade dinâmica é expressa como soma de pelo menos duas contribuições: a cinética e de colisão.

$$\mu_s = \mu_{s,col} + \mu_{s,kin} \quad (26)$$

Existe um amplo consenso sobre a forma correta da contribuição colisional, sendo esta proporcional à raiz quadrada da temperatura granular:

$$\mu_{s,col} = \frac{4}{5} \varepsilon_s^2 \rho_s d_p g_0 (1 + e) \sqrt{\frac{\Theta}{\pi}} \quad (27)$$

No entanto, há muitas propostas na literatura para a forma correta da contribuição cinética. Uma das propostas é a de GIDASPOW (1994) dada por:

$$\mu_{\mu_{s,kin}} = \frac{5\sqrt{\pi}}{48} \frac{\rho_s d_p}{(1+e)g_0} \left(1 + \frac{4}{5}(1+e)g_0 \varepsilon_s\right)^2 \sqrt{\Theta} \quad (28)$$

O cálculo da viscosidade de compressão é dado pela Eq. (29):

$$\xi_s = \frac{4}{3} \varepsilon_s^2 \rho_s d_p g_0 (1+e) \sqrt{\frac{\Theta}{\pi}} \quad (29)$$

4.5 – Condições Iniciais e de Contorno

As condições iniciais e de contorno em um método numérico tem grande importância na solução das equações discretizadas. Problemas mal prescritos podem levar à divergência ou até a campos convergidos contendo valores errados.

Condição na entrada: Todas as variáveis necessárias tem seus valores conhecidos na entrada.

Condição de parede: Para a fase particulada foi utilizada a opção *free slip* do ANSYS CFX 12.0 (ou seja, a fase particulada pode “escorregar” sob a parede, para a fase gás foi utilizada a *no slip* (condição de não deslizamento, o fluido imediatamente ao lado da parede assume sua velocidade que é zero por padrão).

Condição na saída: Foi mantida uma pressão relativa em um valor fixo especificado sobre a fronteira de saída.

5 – MODELO MATEMÁTICO: CINÉTICA DO CRAQUEAMENTO

5.1 – Conservação das Espécies Químicas

As equações de conservação das espécies químicas (*lumps*) são expressas seguinte forma:

$$\frac{\partial(\rho_g \varepsilon_g C_{g,i})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \varepsilon_g C_{g,i} \mathbf{v}_g) = \nabla \cdot (\varepsilon_g \Gamma_i \nabla C_{g,i}) + \Omega_i \quad (30)$$

Onde $C_{g,i}$ é a concentração de cada *lump* i da fase gás, Γ_i é a sua difusividade na fase e Ω_i é o termo que representa a formação ou consumo da espécie química ao longo das reações de craqueamento.

As taxas de reação para o modelo de 10 *lumps* seguem uma cinética de primeira ordem, sendo expressas de acordo com a Eq. (31) de SECCHI *et al.*, (2001) dada por:

$$\Omega_i = \varphi_c \left(\frac{\varepsilon_s}{1 - \varepsilon_s} \right) \left(\frac{1}{1 + K_h C_{Arh}} \right) \rho_s \sum_{j=1+1}^N k_{ij} C_j \quad (31)$$

As constantes cinéticas k_{ij} são avaliadas pela equação de Arrhenius que por sua vez são fortemente dependentes da temperatura.

$$k_{ij} = k_{ij}^0 e^{\left(\frac{-E_{ij}}{RT} \right)} \quad (32)$$

Onde k_{ij}^0 é o fator pré-exponencial, R é a constante universal dos gases ideais e E_{ij} é a energia de ativação da reação. Os índices i e j da Eq. (32) são representados pelos índices encontrados na Figura 8.

A desativação catalítica φ_c acontece devido à deposição de coque no catalisador e pode ser dada pela seguinte expressão:

$$\varphi_c = \frac{B_C + 1}{B_C + \exp(A_C C_{Ci})} \quad (33)$$

Onde C_{Ci} é a concentração do coque (porcentagem em peso). Os valores para as constantes da desativação A_C e B_C são respectivamente 4,29 e 10,24 de acordo com PITAULT *et al.* (1994).

A densidade média da fase gás é calculada por:

$$\bar{\rho}_g = \frac{\overline{PM} \cdot \bar{P}}{R \cdot \bar{T}} \quad (34)$$

Onde \overline{PM} é o peso molecular médio, \bar{P} e \bar{T} são a pressão e a temperatura médias entre a entrada e saída do reator, respectivamente.

O peso molecular médio é dado pela Eq. (35):

$$\overline{PM} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot PM_i \quad (35)$$

Onde PM_i é o peso molecular, y_i é a fração mássica e o subscrito i representa o *lump*.

5.2 – Conservação de Energia

As equações de conservação de energia para a fase gás e particulada são escritas de acordo com as Eqs. (36) e (37), respectivamente:

$$\frac{\partial(\rho_g \varepsilon_g H_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g \varepsilon_g H_g \mathbf{v}_g) = \nabla \cdot (\varepsilon_g \lambda_g \nabla T_g) + \gamma(T_s - T_g) + \rho_g \varepsilon_g \sum_r \Delta H_r \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} \quad (36)$$

$$\frac{\partial(\rho_s \varepsilon_s H_s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \varepsilon_s H_s \mathbf{v}_s) = \nabla \cdot (\varepsilon_s \lambda_s \nabla T_s) + \gamma(T_s - T_g) \quad (37)$$

Onde λ é a condutividade térmica e γ é o termo de transferência de calor entre a fase particulada e a gasosa. Para a fase gasosa, há a alteração da sua energia de acordo com cada reação de craqueamento r .

Muitas vezes é conveniente expressar o coeficiente de transferência de calor entre as fases (γ) em termos de número de Nusselt (Nu), como expresso pela Eq. (38):

$$\gamma = \pi d_p \text{Nu} \lambda \quad (38)$$

Para o caso de estado estacionário e em regime laminar em torno de uma partícula esférica o número de Nusselt utilizado é igual a 2. Para partículas em movimento onde o fluido é newtoniano e incompressível o número de Nusselt é uma função do número de Reynolds da partícula e do número de Prandtl (Pr). O número de Nusselt foi obtido pela correlação de RANZ e MARSHALL (1952) de acordo com a Eq. (39):

$$\text{Nu} = 2 + 0,6 \text{Re}_p^{1/2} \text{Pr}^{1/3} \quad (39)$$

As constantes cinéticas, as energias de ativação e as entalpias de reação na temperatura de referência foram tomadas de acordo com NAYAK *et al.* (2005), e estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados cinéticos para o modelo de 10 lumps.

Reação	k_{ji}^0 (m ³ /kg.s)	E(kJ/mol)	ΔH_r (kJ/mol)
P _h → P _l	11,01	84,96	23300
N _h → N _l	65,05	54,67	23300
Ar _h → Ar _{sl}	34,81	66,20	23300
Ar _{sh} → Ar _l	175,3	57,18	23300
P _h → G	0,8939	22,42	60500
N _h → G	1,397	24,87	60500
Ar _{sh} → G	16,97	50,78	60500
P _h → C	16,97	50,78	209300
N _h → C	119,8	55,35	209300
Ar _h → C	1082	72,61	209300
Ar _{sh} → C	639,8	67,12	209300
Ar _{sh} → Ar _{sl}	2,278	42,49	23300
P _l → G	1,181	32,55	18600
N _l → G	2,733	33,55	18600
Ar _l → G	34140	89,50	18600
P _l → C	212,7	81,74	186000
N _l → C	864,4	75,33	186000
Ar _l → C	11460	93,38	186000
Ar _{sl} → C	2205	89,70	186000
G → C	1333	102,59	149000

A Tabela apresenta a composição de entrada e os pesos moleculares dos componentes que formam o gasóleo (FROMENT e BISCHOFF, 1990).

Tabela 3 – Composição do gasóleo na entrada e pesos moleculares dos grupos.

Grupo	Fração mássica	Peso molecular
P _h	0,27	339
N _h	0,22	339
Ar _{sh}	0,29	339
Ar _h	0,12	339
P _l	0,10	226
N _l	0,00	226
Ar _{sl}	0,00	226
Ar _l	0,00	226
G	0,00	114
C	0,00	34

6 – METODOLOGIA

A estratégia adotada consistiu em dividir o trabalho em duas etapas:

1ª) O problema fluidodinâmico foi resolvido separadamente do modelo cinético utilizando as características apresentadas na Tabela ;

2ª) Implementação no CFX 12.0 do modelo cinético de 10 *lumps* do craqueamento catalítico do gasóleo.

Para a formulação do modelo matemático proposto para a fluidodinâmica do *riser* e da cinética de craqueamento catalítico foram adotadas as seguintes hipóteses simplificadoras:

- ✓ Escoamento bidimensional em coordenadas cilíndricas (r e z);
- ✓ Adoção de um diâmetro médio para a caracterização da fase sólida;
- ✓ O gasóleo entra no *riser* já totalmente fluidizado e na fase gasosa;
- ✓ Escoamento turbulento;
- ✓ A transferência de quantidade de movimento na interface é predita pela adoção de um modelo constitutivo de força de arraste;
- ✓ Escoamento em estado estacionário.
- ✓ Sistema não isotérmico com duas equações de conservação da energia (gás e particulado), para simular o processo de craqueamento catalítico do gasóleo no interior do *riser*.

Tabela 4 – Características de geometria e das condições operacionais do riser.

Geometria	
Diâmetro do reator (m)	0,3
Altura do riser (m)	32,8
Carregamento	
Fração volumétrica de sólidos	0,0218
Velocidade do gás (m /s)	3,78
Velocidade do catalisador (m /s)	2,62
Parâmetros físicos	
Densidade do sólido (kg/m^3)	1714
Diâmetro médio das partículas (μm)	76
Temperatura do gasóleo na entrada (K)	525
Temperatura do catalisador na entrada (K)	925
Calor específico do catalisador (J/kg.K)	747
Calor específico do gasóleo (J/kg.K)	3350

7 – MALHA NUMÉRICA

Normalmente, em uma unidade industrial, o catalisador é injetado na base do *riser*, enquanto que o gasóleo é injetado lateralmente através de bicos dispersores dispostos radialmente em uma seção mais acima da base do mesmo.

Por simplificação, foi criada uma malha com uma única entrada e uma única saída, onde ambos os componentes entram juntos através da base do *riser*.

O riser foi dimensionado com 0,3 m de raio e 32,8 m de comprimento.

Para um reator, com as características de um *riser*, com uma relação de altura muito maior do que o diâmetro e que promove uma segregação radial e axial das fases fluida e particulada, torna-se necessária uma malha numérica adequada aos fenômenos de interesse.

A malha criada foi a estruturada hexaédrica confeccionada com o auxílio do ICEM-CFD 12.0.1, contendo um total de 843045 elementos e 173.542 nós.

Na concepção da distribuição dos nós para a formação dos elementos das seções transversais, optou-se pelo refino da malha no centro e na parede do reator, buscando sempre a melhor ortogonalidade dos elementos para que os fenômenos físicos sejam bem representados, como observado na Figura 9. Cada seção transversal apresenta 1.785 elementos.

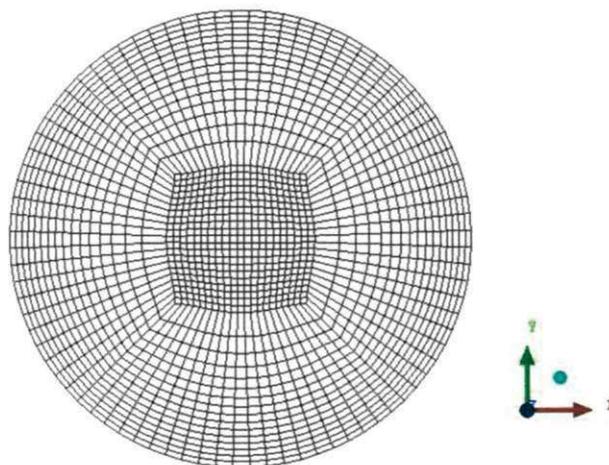


Figura 9 – Seção transversal da malha numérica utilizada na simulação.

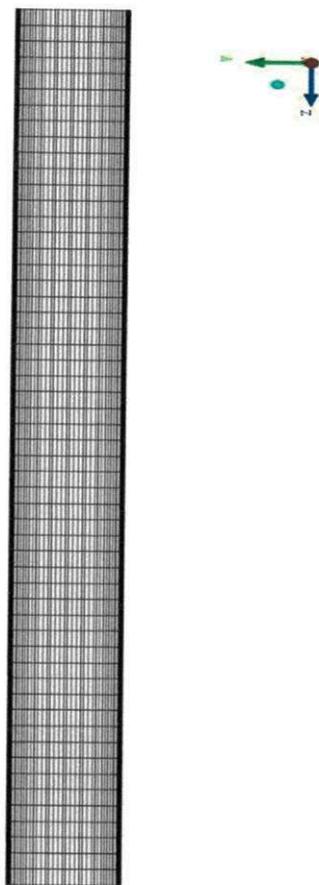


Figura 10 – Vista axial da malha numérica.

8 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguindo a metodologia explorada anteriormente obteve-se os resultados conforme mostram as Figuras 11, 12, 13 e 14, as quais apresentam as frações mássicas dos componentes pesados do gasóleo ao longo do *riser*. Observa-se que as reações ocorrem mais significativamente nos primeiros metros do reator e que a partir de certo ponto elas tendem a diminuir fazendo com que os perfis variem muito pouco ao longo do mesmo. Comportamento este de acordo com os encontrados na literatura e observados, por exemplo, no trabalho de NAYAK *et al.* (2005).

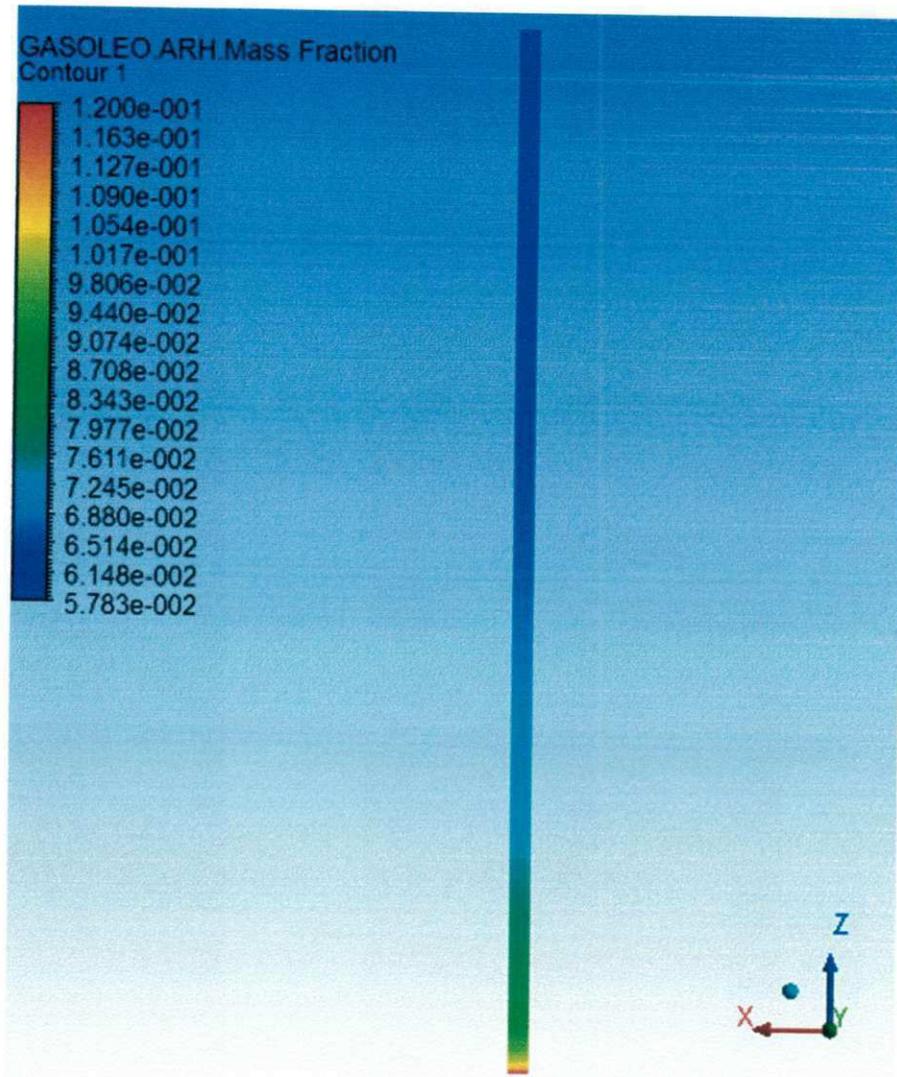


Figura 11 – Perfil de fração mássica do *lump* ARH ao longo do *riser*.

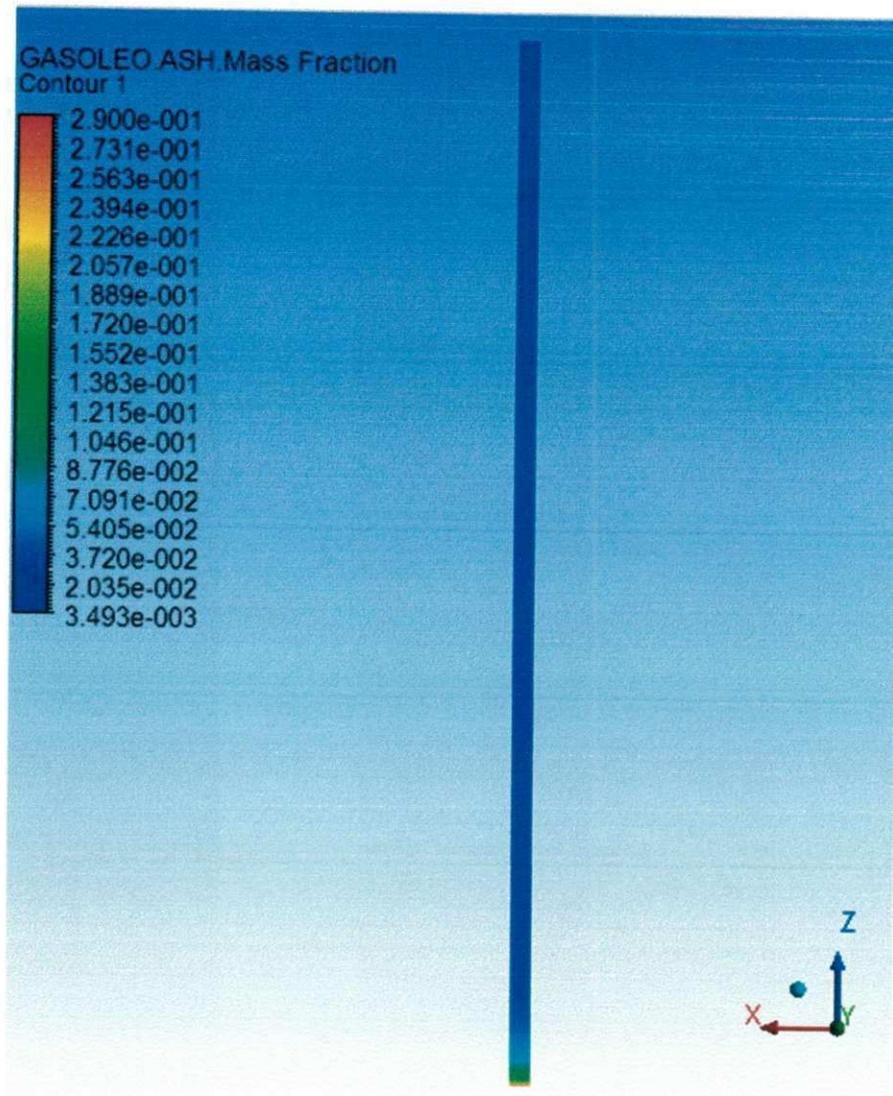


Figura 12 – Perfil de fração mássica do *lump* ASH ao longo do *riser*.

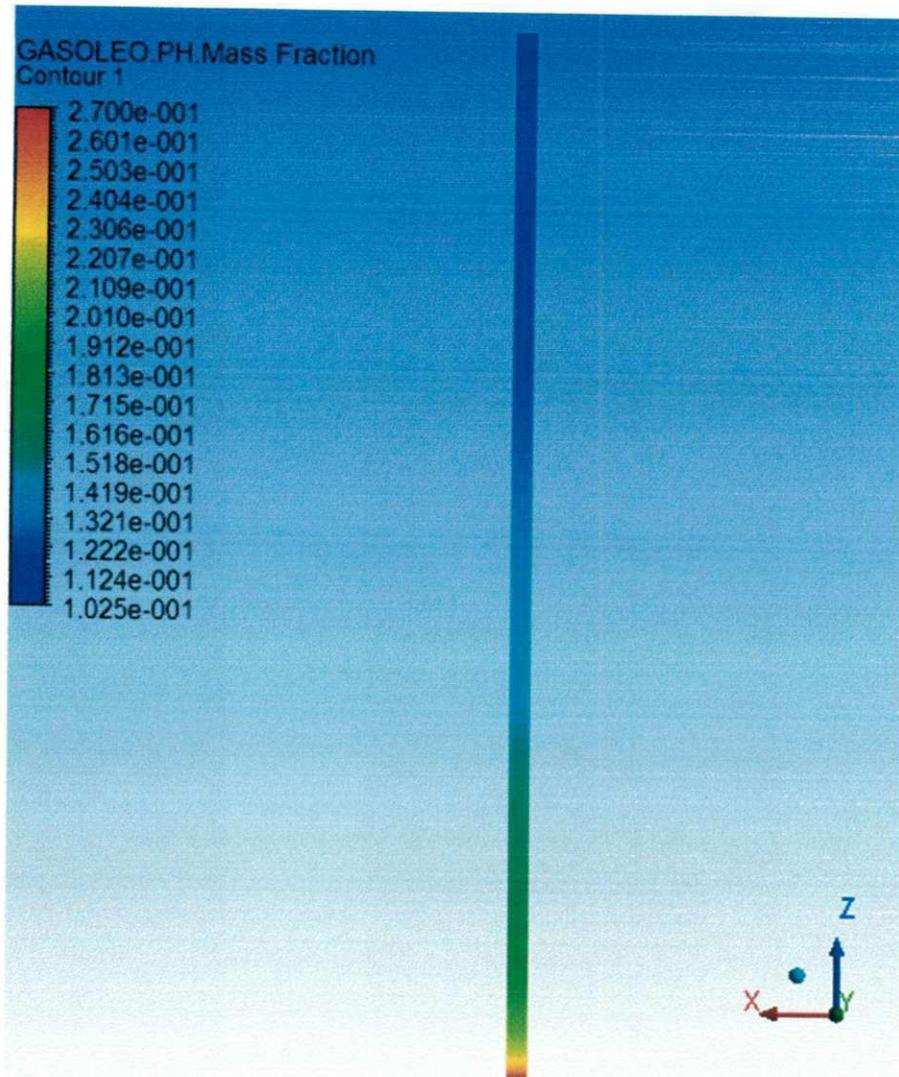


Figura 13 – Perfil de fração mássica do *lump* PH ao longo do *riser*.

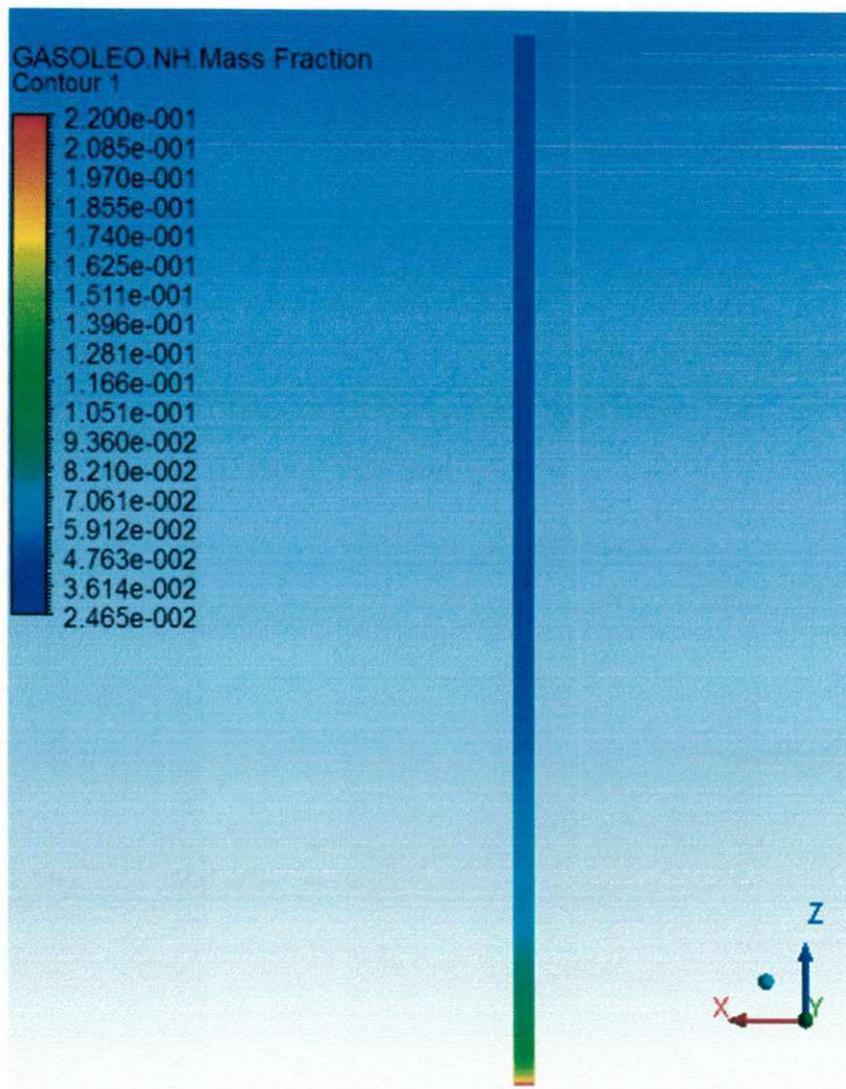


Figura 14 – Perfil de fração mássica do *lump* NH ao longo do *riser*.

As Figuras 15, 16, 17 e 18 mostram as frações mássicas dos componentes leves do gasóleo ao longo do *riser*, observa-se que as reações ocorrem mais significativamente nos primeiros metros do reator e que a partir de certo ponto elas tendem a diminuir fazendo com que os perfis variem muito pouco ao longo do mesmo.

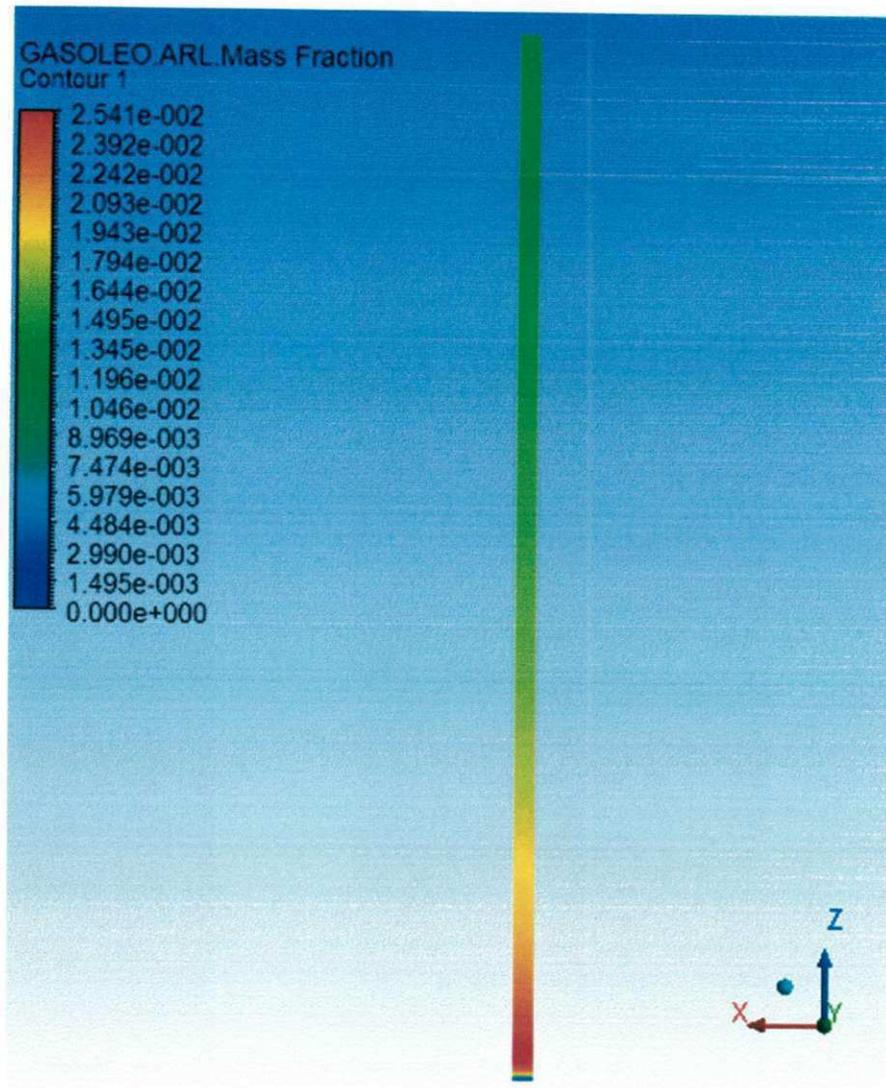


Figura 15 – Perfil de fração mássica do *lump* ARL ao longo do *riser*.

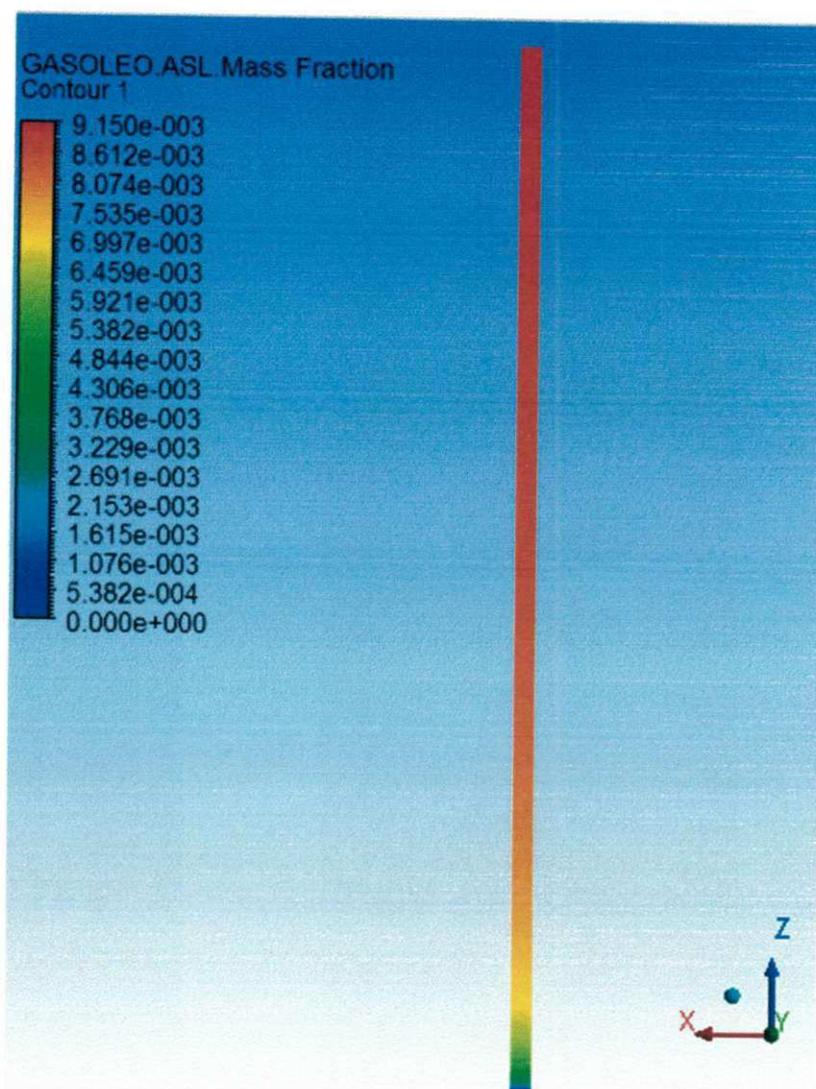


Figura 16 – Perfil de fração mássica do *lump* ASL ao longo do riser.

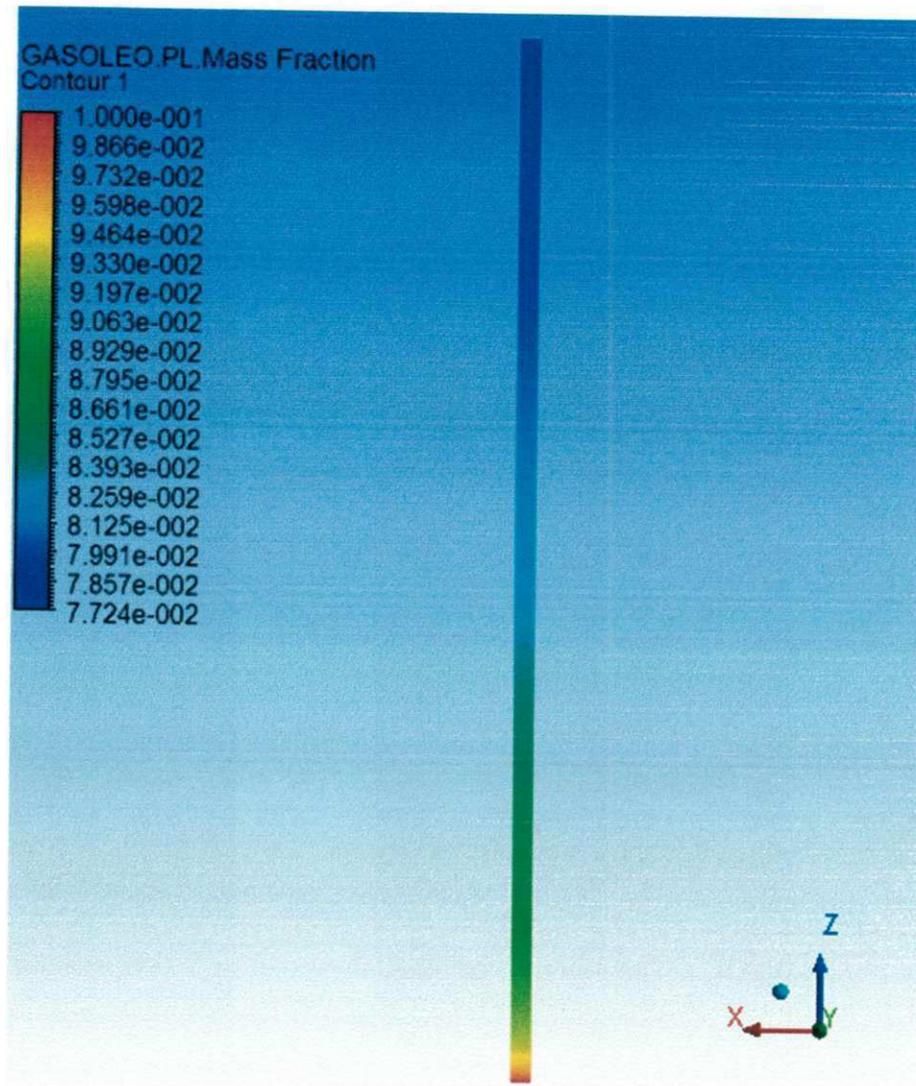


Figura 17 – Perfil de fração mássica do *lump* PL ao longo do *riser*.

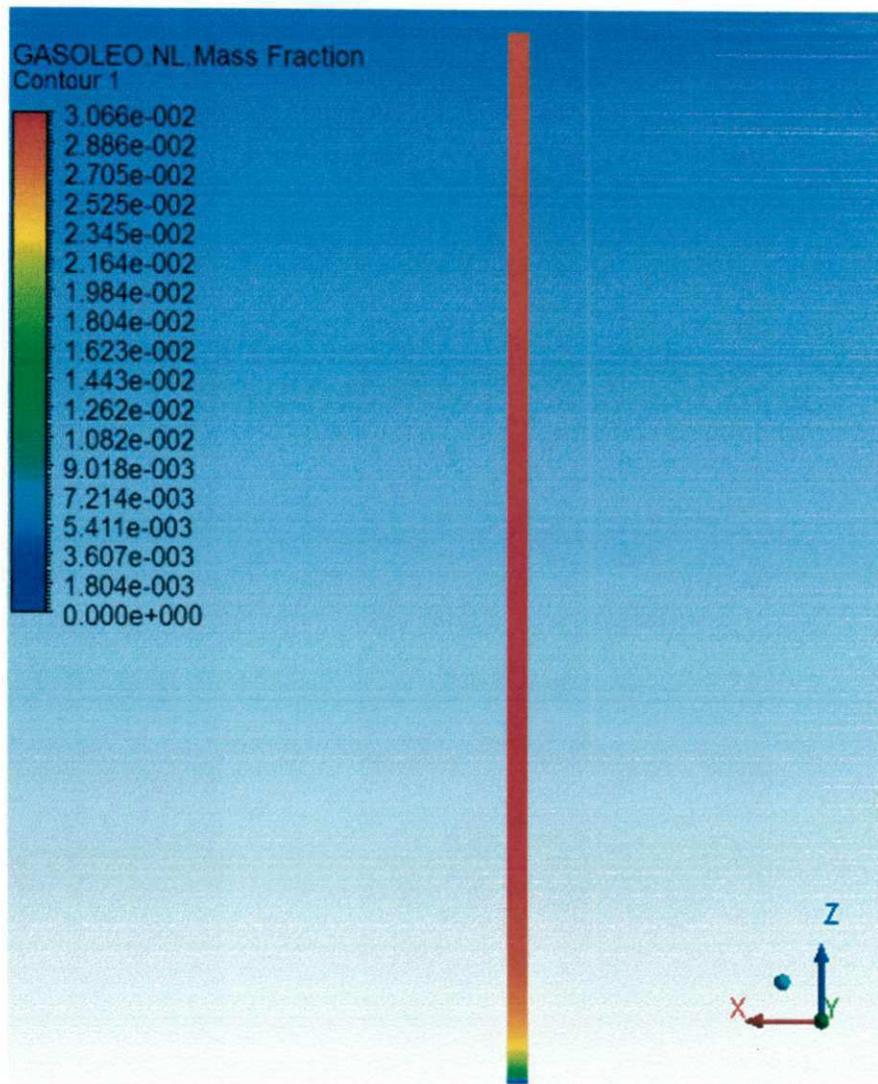


Figura 18 – Perfil de fração mássica do *lump* NL ao longo do *riser*.

As Figuras 19 e 20 mostram, respectivamente, a formação do *lump* gasolina e do *lump* coque ao longo do *riser*, estes formados a partir do craqueamento dos constituintes pesados e leves do gasóleo. A gasolina está saindo do reator com uma fração mássica de 0,4251, valor este de acordo com os encontrados em plantas industriais que está em torno de 45%.

A Figura 20 mostra que o *lump* coque está saindo com uma fração mássica de 0,2592. Vale ressaltar que no modelo cinético de 10 *lumps*, o *lump* coque é formado por

componentes leves e coque. JACOB *et al* (1976) desenvolveram uma expressão que calcula a concentração de coque depositada sobre o catalisador.

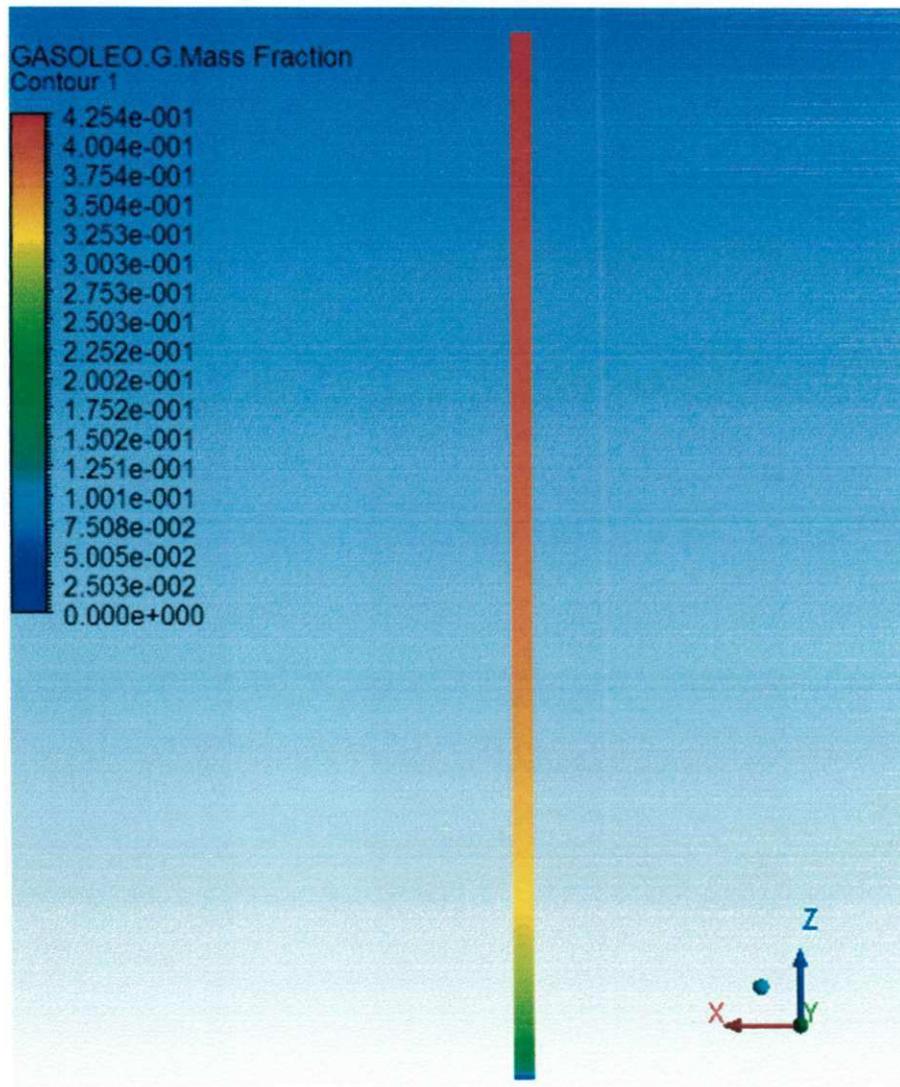


Figura 19 – Perfil de fração mássica do *lump* gasolina ao longo do *riser*.

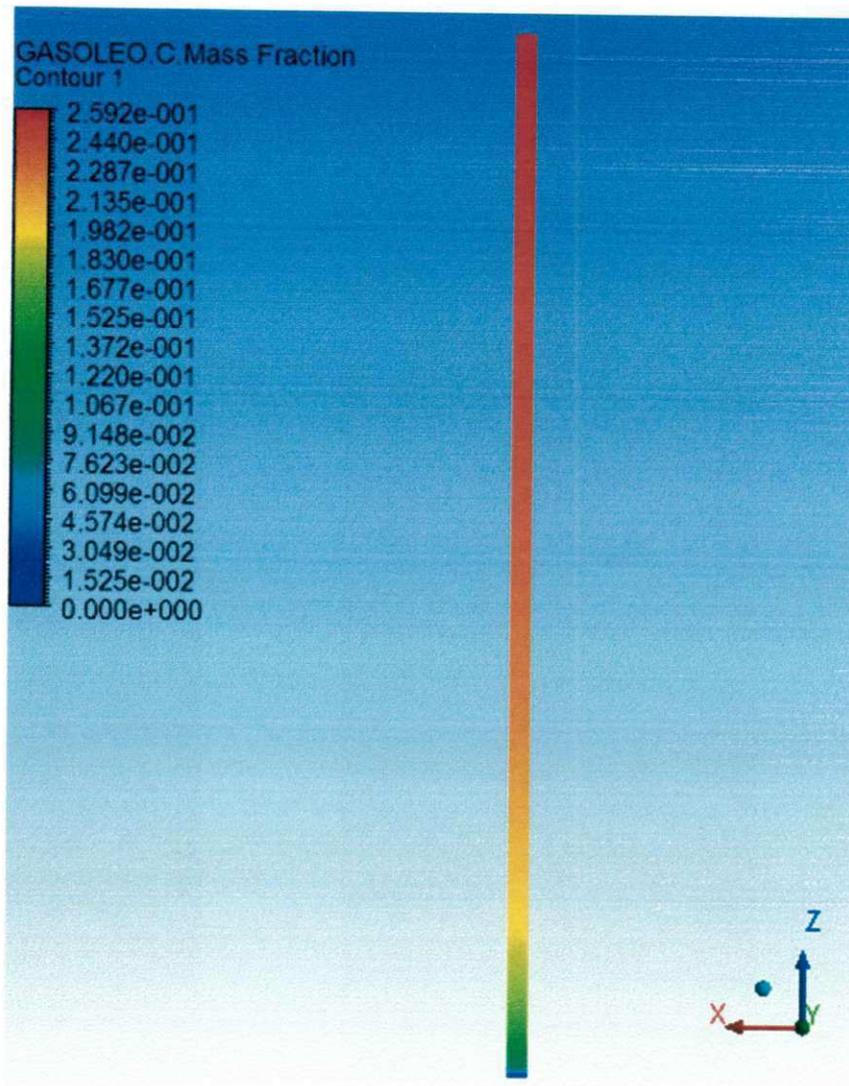


Figura 20 – Perfil de fração mássica do *lump* coque ao longo do *riser*.

A Figura 21 mostra a variação dos componentes pesados ao longo *riser*. Observa-se uma diminuição das frações mássicas dos constituintes pesados, diminuição essa, mais significativa nos primeiros 3 metros do reator.

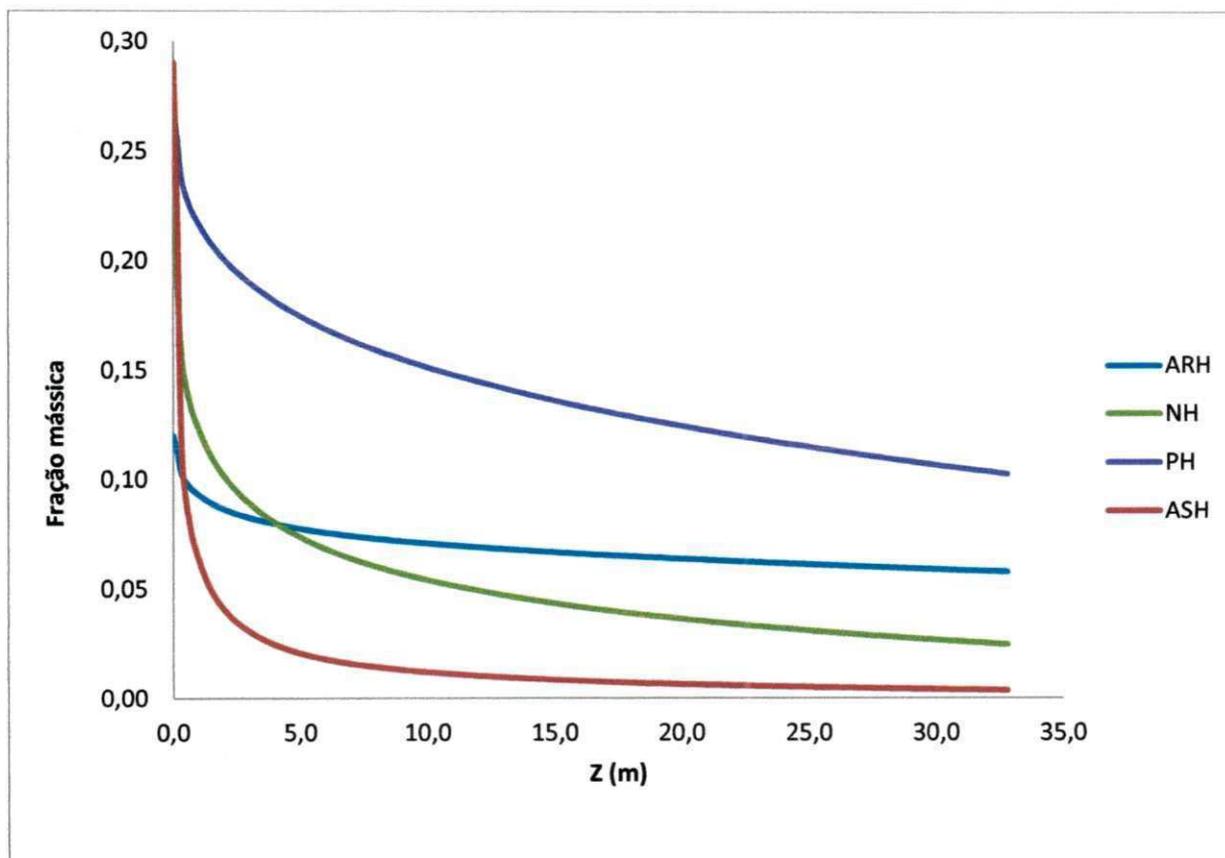


Figura 21 – Frações mássicas dos componentes pesados ao longo do *riser*.

A Figura 22 mostra a variação dos componentes leves ao longo do *riser*. Nota-se uma redução na concentração de parafinas e um aumento na concentração dos aromáticos substituídos.

As conversões são maiores nos primeiros metros do *riser* devido à temperatura do catalisador.

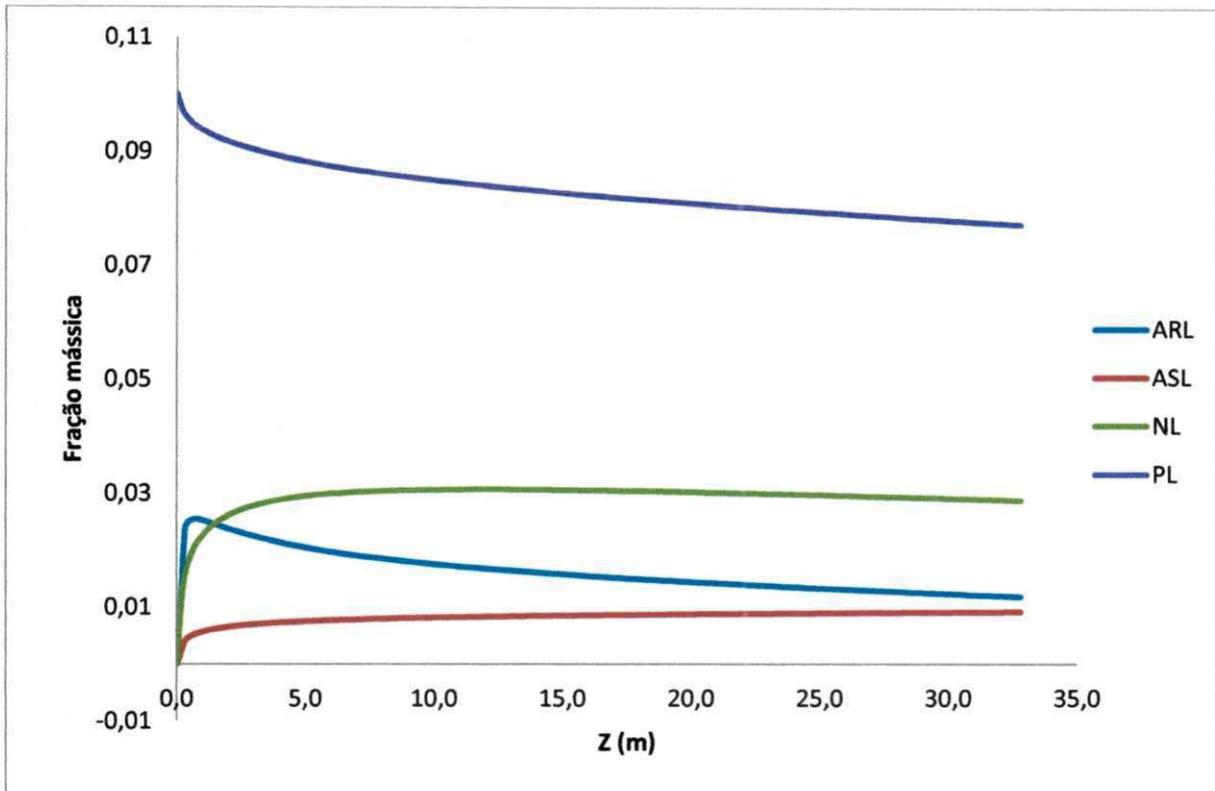


Figura 22 – Frações mássicas dos componentes leves ao longo do riser.

LANSARIN (1997) trabalhando com o modelo de 10 *lumps*, encontrou aproximadamente 40,75% de gasolina e uma concentração do *lump* coque superior à 30%, quando compara-se com os valores obtidos na Figura 23, observa-se um desvio de 4,39% em relação a gasolina.

THEOLOGOS *et al.*, (1996) variando a quantidade de bicos de injeção na alimentação que operam na base do reator, encontraram para 12 bicos, uma fração mássica de 0,389 para o *lump* gasolina e 0,229 para o *lump* coque.

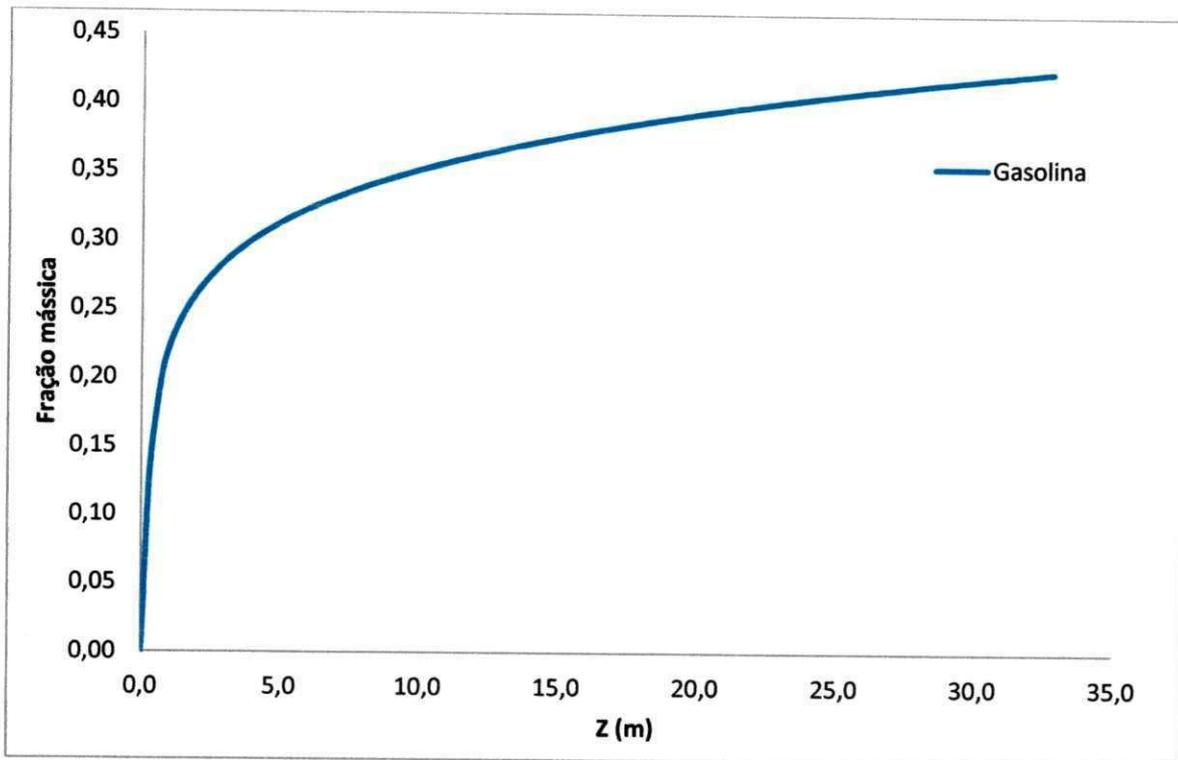


Figura 23 – Frações mássicas da gasolina ao longo do riser.

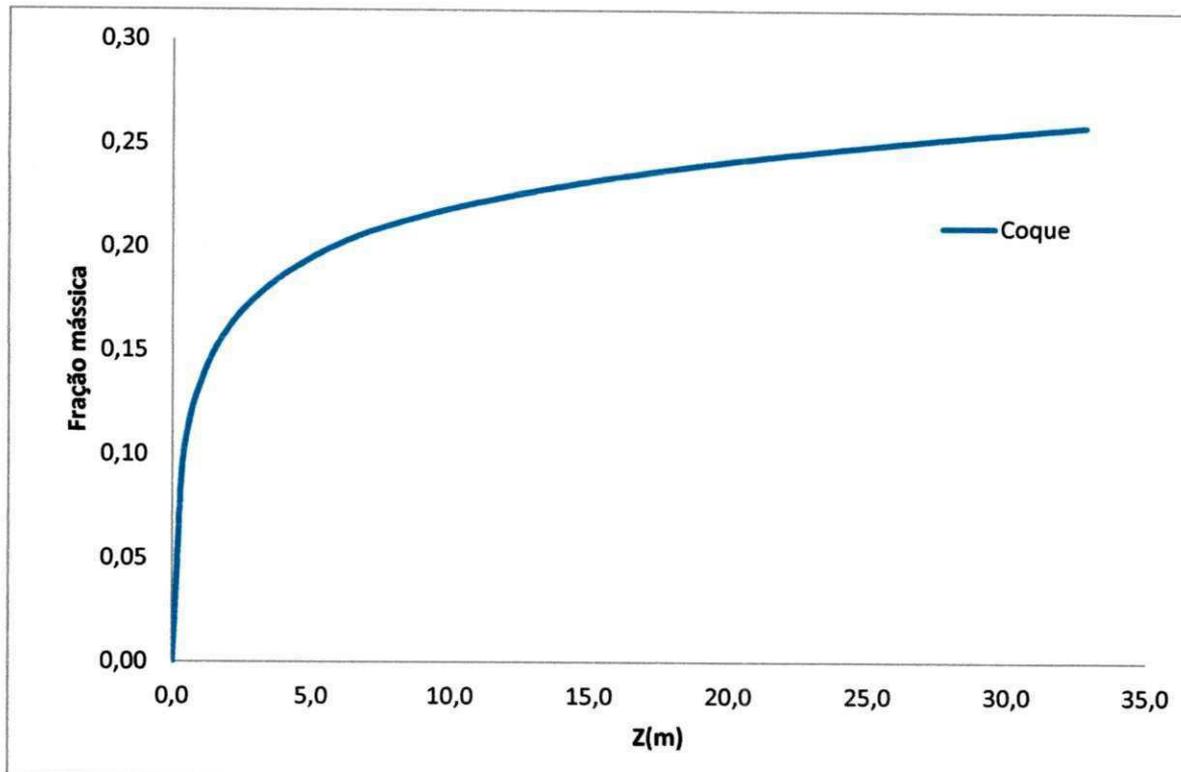


Figura 24 – Frações mássicas do coque ao longo do riser.

Os perfis de temperatura para o catalisador e para o gás ao longo do *riser* são mostrados na Figura 25. Na base do *riser* ($z = 0$), o catalisador e o gás entram respectivamente à 925K e 525K, observa-se a intensa troca térmica entre as fases. Percebe-se nos primeiros metros do *riser*, gradientes de temperatura bastante elevados e que ao longo do mesmo as temperaturas de ambas as fases tendem a um valor comum.

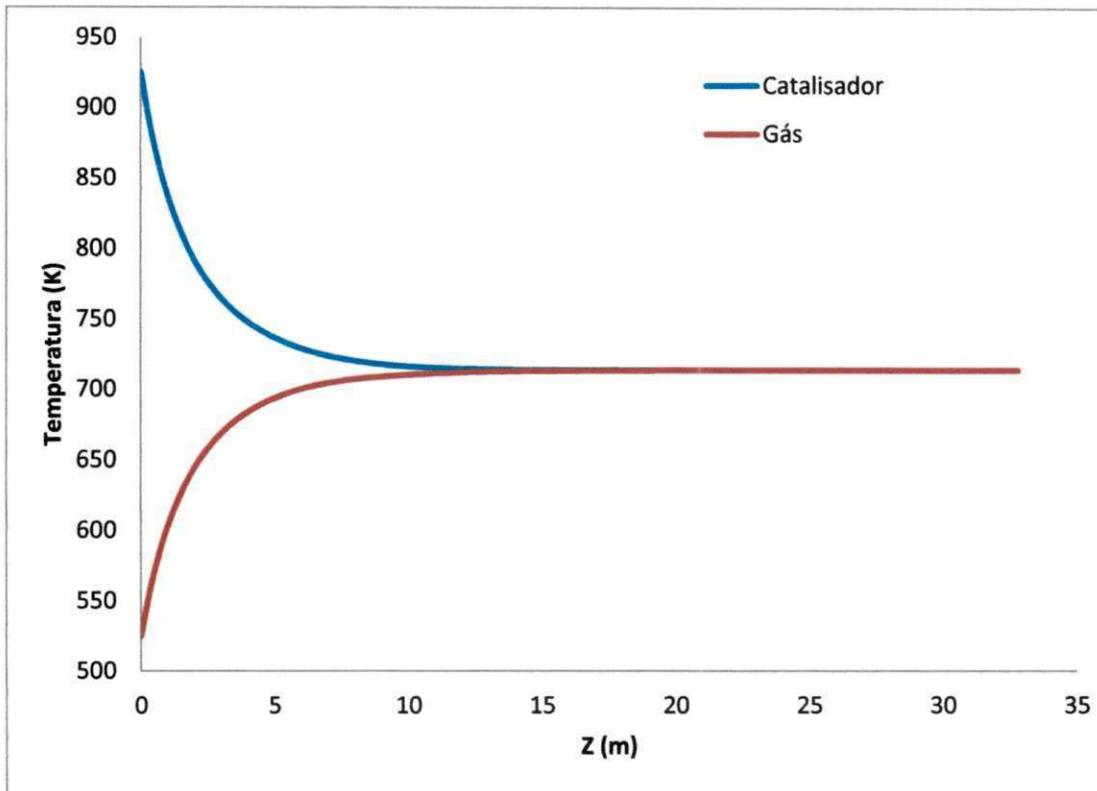


Figura 25 – Perfis de temperatura ao longo do *riser*.

As Figuras 26 e 27 mostram os resultados de queda de pressão, esta varia quase que linearmente ao longo do *riser*, apresentando um maior valor na base e um menor na saída, resultados estes coerentes com o esperado (ROSA, 2002).

A pressão em uma dada posição é calculada com relação a pressão de referência, que para a presente simulação foi utilizado o valor zero. Este valor de referência não altera os resultados, pois o que entra na equação do movimento é a diferença de pressão e não a pressão propriamente dita.

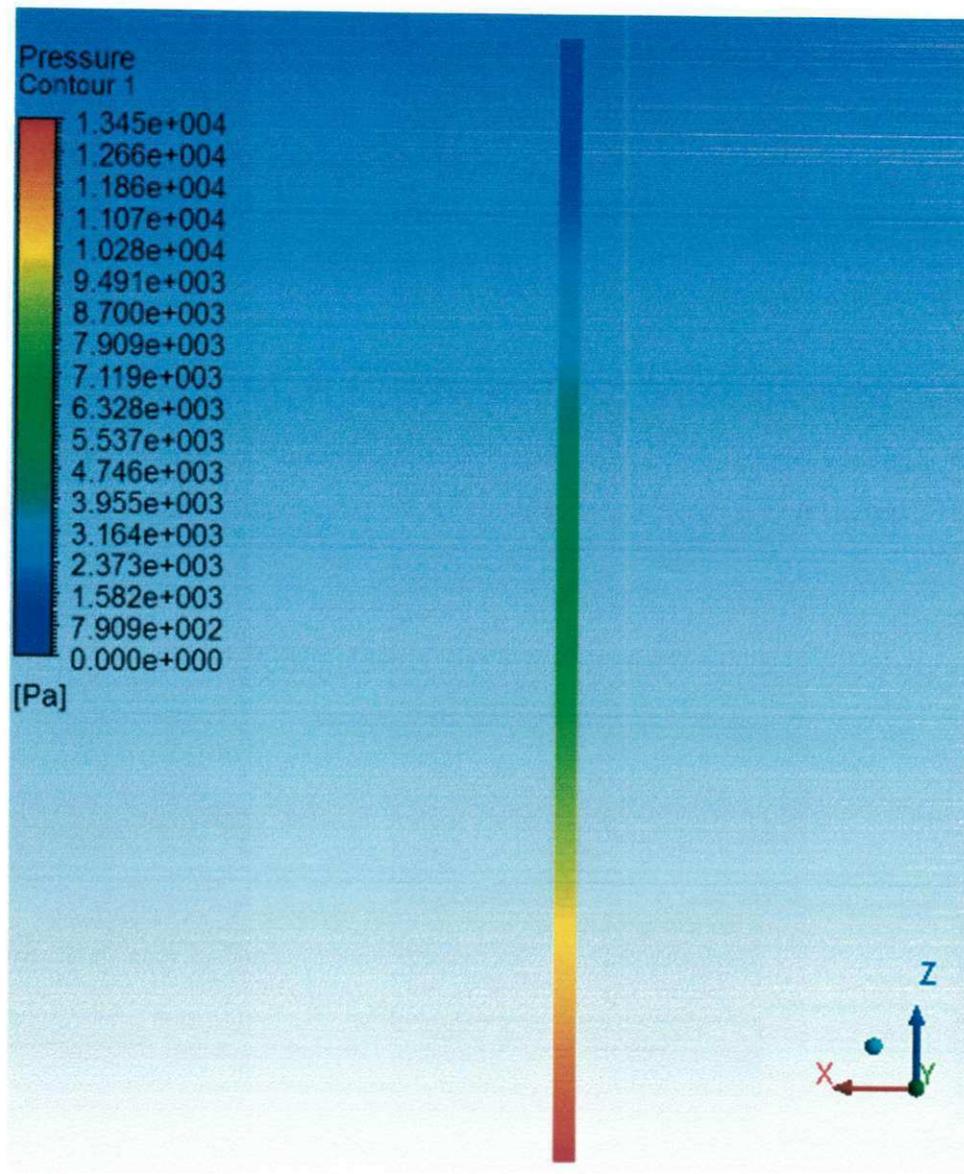


Figura 26 – Queda de pressão ao longo do *riser*.

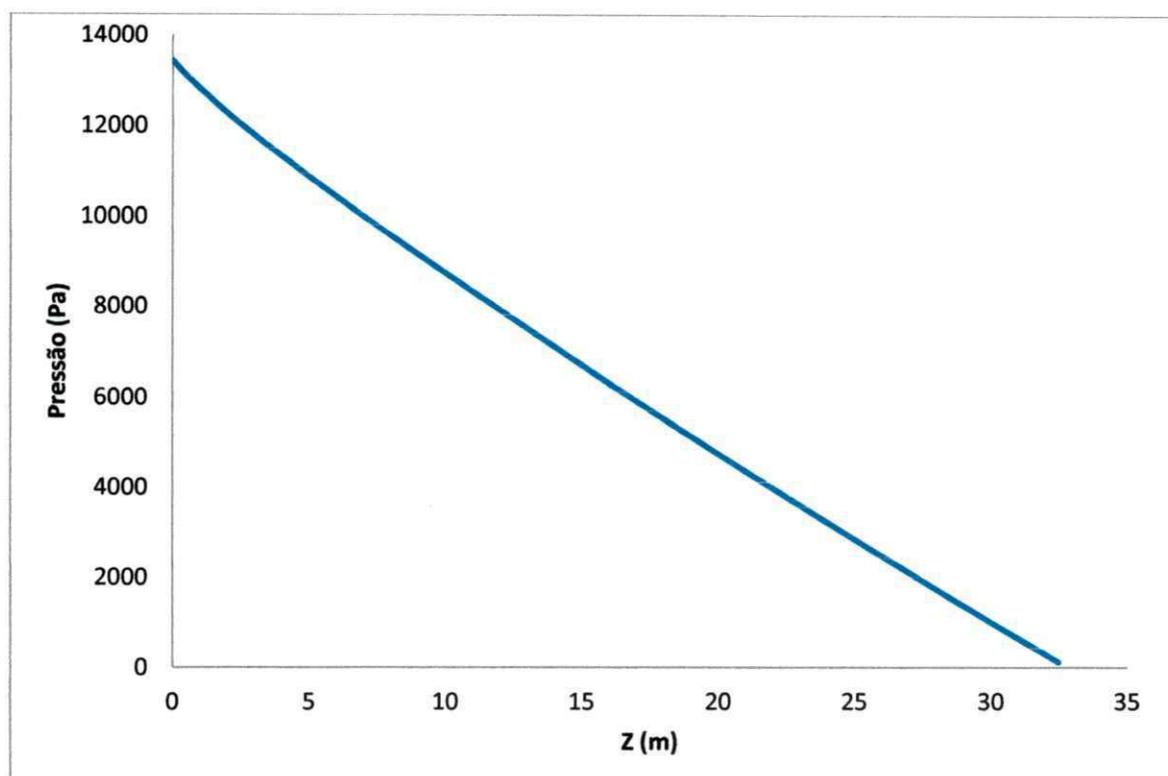


Figura 27 – Queda de pressão ao longo do *riser*.

As Figuras 28 e 29 mostram as frações de volume ocupado pelas fases ao longo do *riser*. À medida que as reações vão ocorrendo, a formação dos gases faz com que as velocidades das fases aumentem, provocando o arraste das partículas de catalisador, o que torna o sistema mais diluído ao longo do *riser*. A diluição do catalisador devido ao aumento de sua velocidade e a geração de moléculas de gás em decorrência do craqueamento aumentam a fração volumétrica da fase gasosa ao longo do reator.

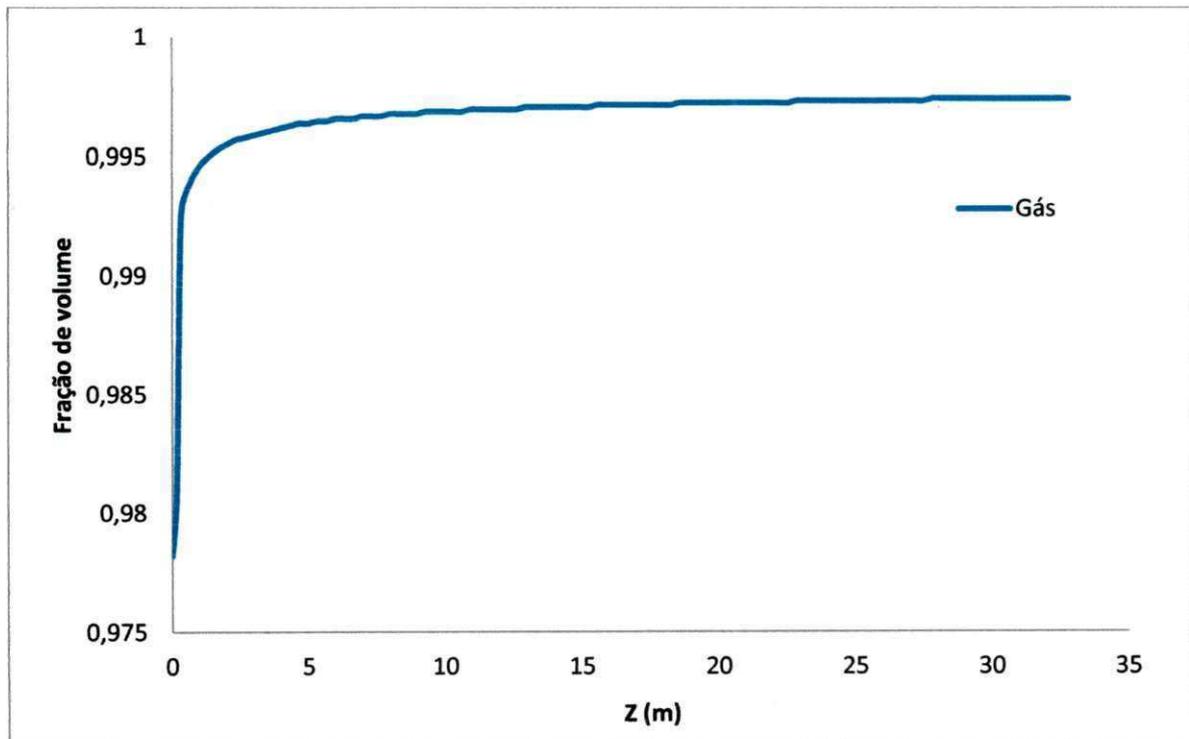


Figura 28 – Fração de volume ocupada pelo gás ao longo do riser.

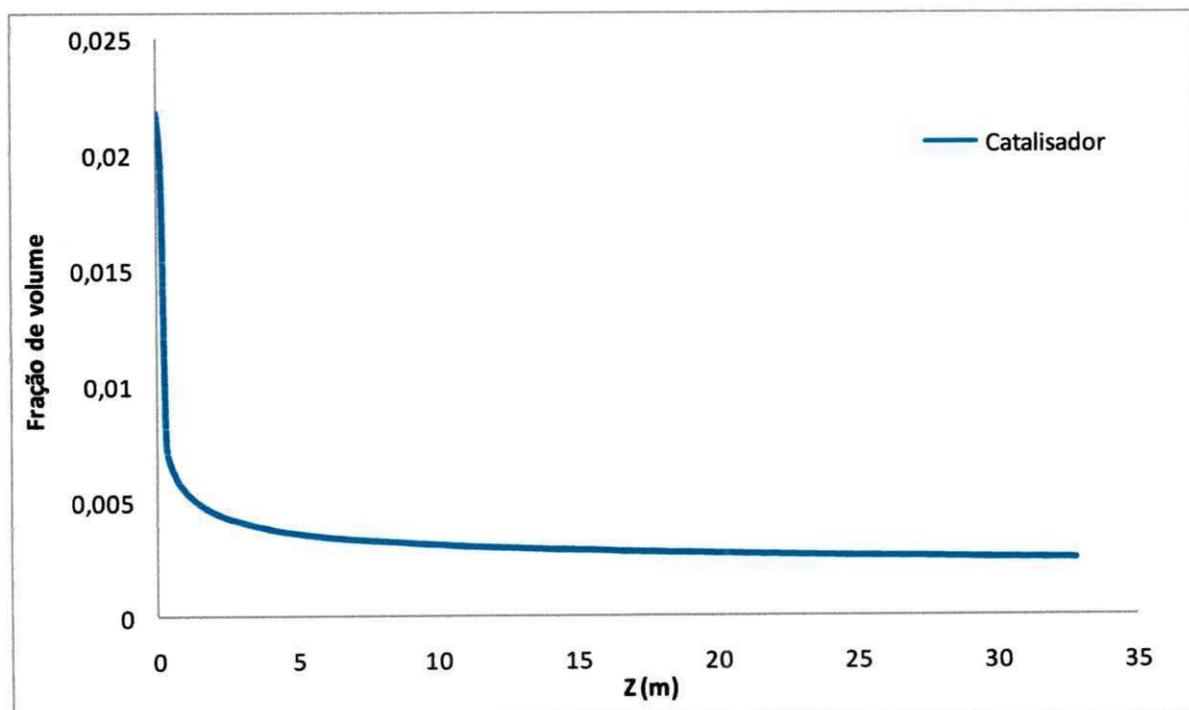


Figura 29 – Fração de volume ocupada pelo catalisador ao longo do riser.

Os perfis de velocidade ao longo do reator são mostrados na Figura 30, observa-se uma aceleração das fases, nos primeiros metros do *riser* devido à variação da densidade da fase gasosa, decorrente principalmente da geração de novas moléculas. A fase sólida apresenta velocidades menores que a fase gás ao longo de todo o *riser*, isto indica que o catalisador está sendo arrastado pelos gases que estão sendo formados ao longo do mesmo. Este comportamento é observado também no trabalho de LANSARIN (1997)

A Figura 31 mostra os perfis de velocidade das fases (sem reações de craqueamento) ao longo do reator, observa-se que as velocidades das fases são inferiores às da Figura 30, o que mostra que a formação de novas moléculas de gás aumenta as velocidades das fases.

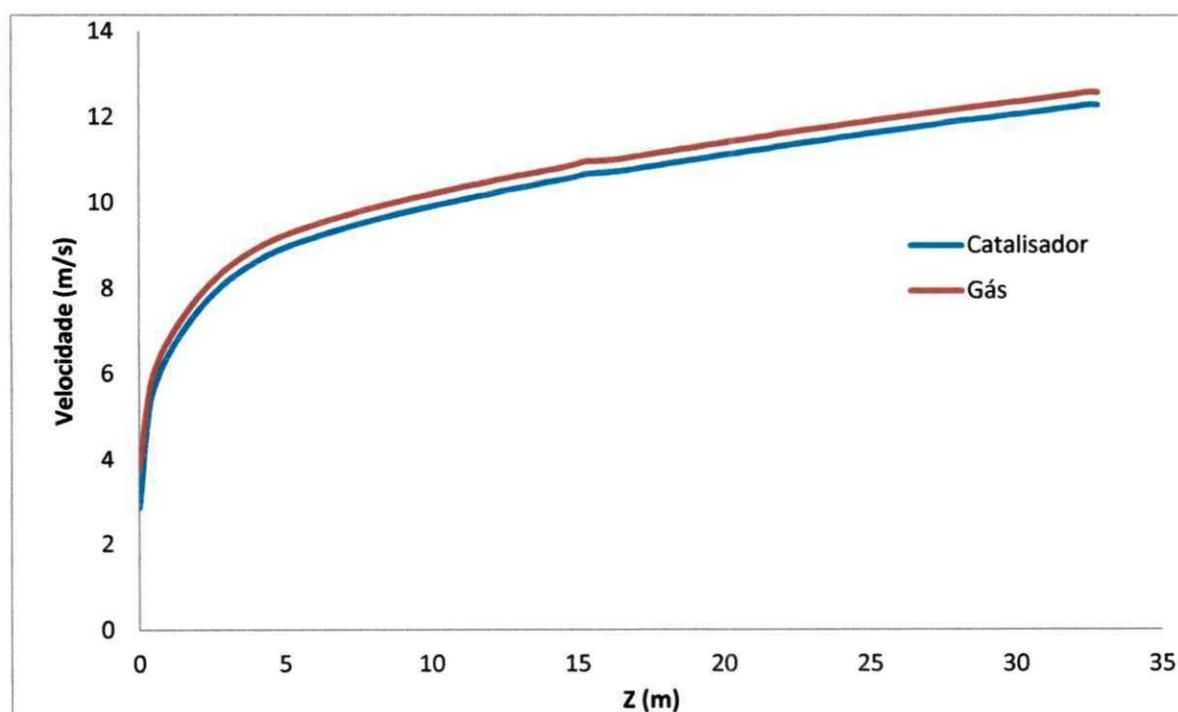


Figura 30 – Velocidades do catalisador e gás ao longo do *riser*.

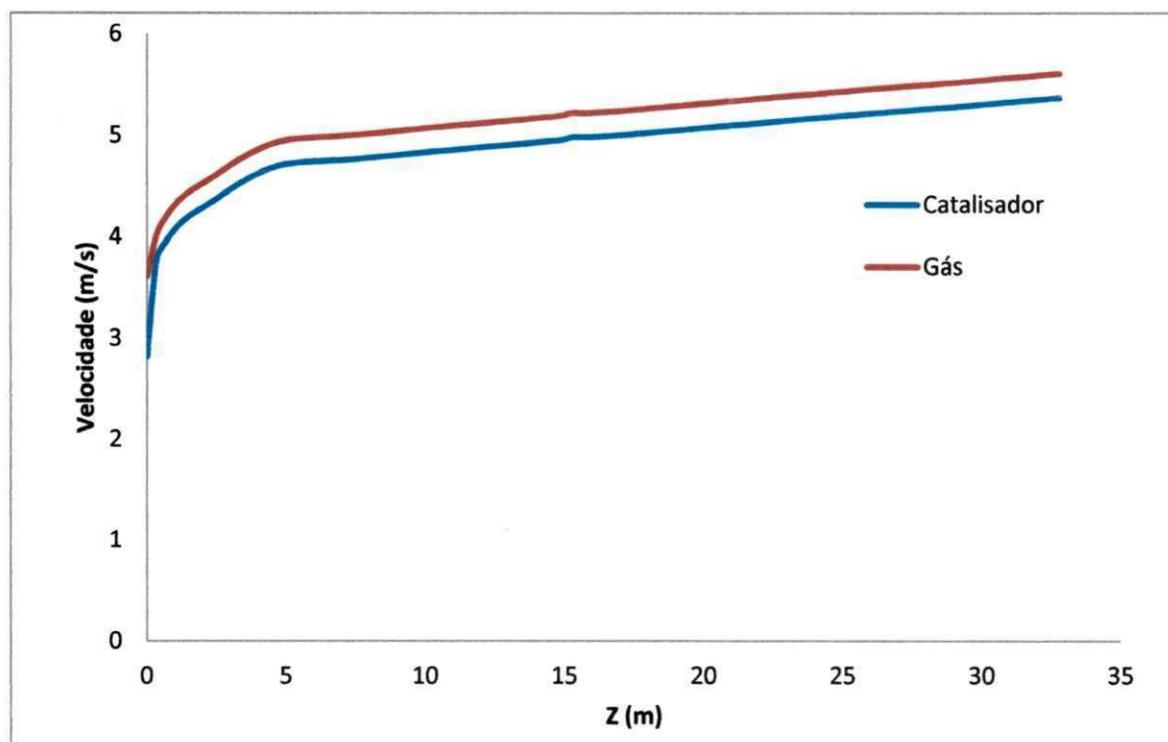


Figura 31 – Velocidades do catalisador e gás (sem reações) ao longo do *riser*.

A Figura 32 mostra os perfis das frações de volume ocupado pelo gás, com e sem reação ao longo do *riser*. Observa-se que o escoamento com a presença das reações deixa o sistema mais diluído, ou seja, a fração de volume do gás é maior ao longo de todo o *riser* devido à formação de novas moléculas de gás.

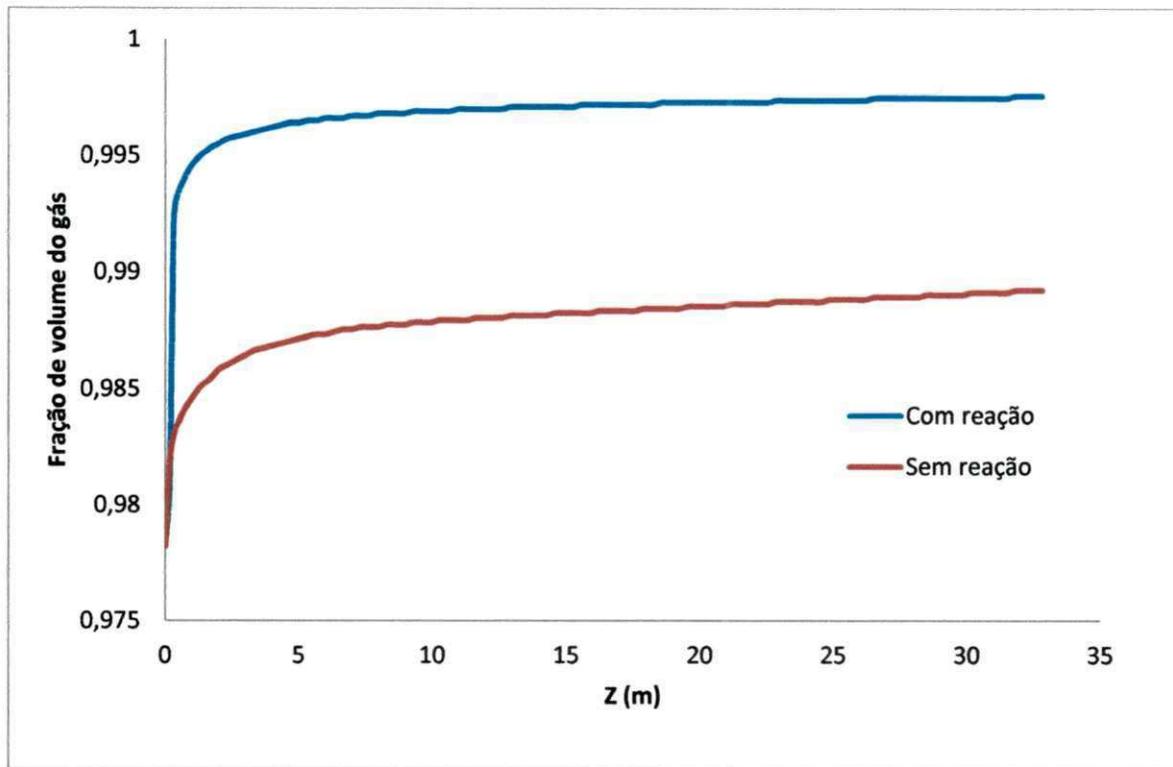


Figura 32 – Frações de volume ocupado pelo gás com e sem reação ao longo do riser.

A Figura 33 mostra os perfis das frações de volume ocupado pelo catalisador, com e sem reação ao longo do riser. Observa-se que o escoamento com a presença das reações deixa o sistema mais diluído, ou seja, a fração de volume do catalisador é menor ao longo de todo o riser devido à formação de novas moléculas de gás, onde estas irão arrastar as partículas de catalisador.

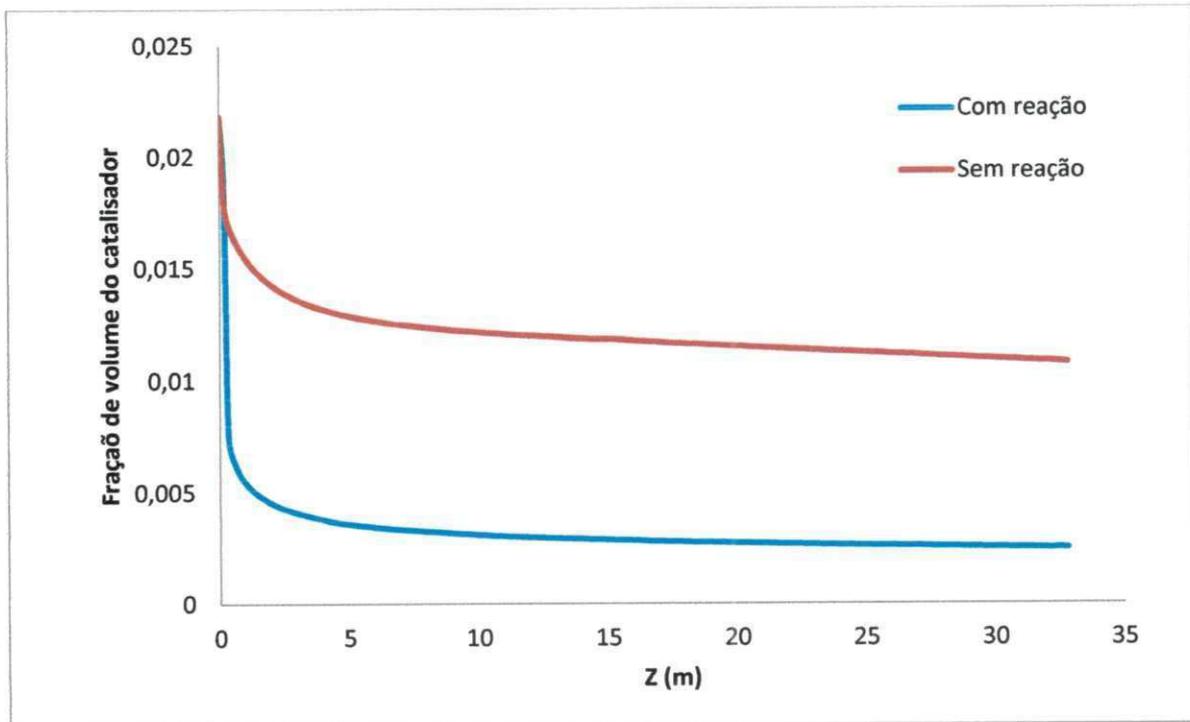


Figura 33 – Frações de volume ocupado pelo catalisador com e sem reação ao longo do riser.

9 – CONCLUSÕES

Os resultados das simulações com cálculo de reações químicas foi realizado com o modelo cinético de 10 *lumps* para o craqueamento catalítico. O modelo matemático proposto mostrou-se capaz de prever de forma satisfatória os perfis de concentração e temperatura e velocidade ao longo de todo o *riser*.

As frações mássicas do *lump* da gasolina e *lump* do coque (coque + leves) calculadas na saída do aplicativo demonstraram boa concordância com os dados experimentais disponíveis.

O modelo de 10 *lumps* embora mais complexo, foi escolhido em detrimento dos outros, devido a ser menos dependente do tipo de carregamento, contudo as constantes cinéticas são determinadas com o auxílio de dados experimentais, gerados através das características operacionais (carregamento e propriedades físicas dos componentes) existentes em uma unidade experimental e estes irão influenciar diretamente na obtenção das constantes cinéticas.

O modelo cinético de 10 *lumps* foi incorporado ao fluidodinâmico, utilizando o modelo da teoria cinética do escoamento de materiais granulares para a fase particulada e o modelo de turbulência k-ε para a fase gasosa, disponíveis no mesmo no padrão do CFX 12.0.

10 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As simulações foram realizadas considerando 2 fases (catalisador e gás), para tornar o escoamento mais real, deve-se incluir vapor de água no escoamento no interior do *riser*.

A base do *riser* é a região onde ocorrem os maiores gradientes de velocidade, concentração e temperatura, o que torna essa região de grande complexidade, necessitando que haja um maior aprofundamento sobre todos os fenômenos envolvidos.

Avaliar a influência da carga no rendimento do processo de FCC.

Criar novas geometrias e comparar os resultados.

Refinar mais a região de entrada da malha, pois é a região onde ocorre os maiores gradientes de pressão, temperatura e concentração.

Por fim, deve-se acoplar ao *riser* equipamentos como o stripper e o regenerador, realizando as futuras simulações em estado transiente.

11 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. **Craqueamento catalítico**. 2. ed. Rio de Janeiro: Petrobras, 1997.

ALVES, J. J. N. **Modelagem fenomenológica e simulação bidimensional da fluidodinâmica de reatores de leito fluidizado circulante**. 1998. 236 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas.

BENYAHIA, S.; SYAMLAL, M.; O'BRIEN, T. J. Evaluation of boundary conditions used to model dilute, turbulent gas/solids flows in a pipe. **Powder Technology**. v. 156, p. 62-72, 2005.

BLASETTI, A.; LASA, H. FCC riser unit operated in the heat-transfer mode: kinetic modeling. **Ind. Eng. Chem. Res.** v. 36, p. 3223-3229, 1997.

COUTINHO, S. A. **Modelagem e simulação de reatores de craqueamento catalítico do petróleo utilizando o software CFX**. 2003. 161 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande.

DING, J.; GIDASPOW, D. A Bubbling Fluidization Model Using Kinetic Theory of Granular Flow. **AIChE J.** v. 36, n. 4, p. 523-538, 1990.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. **Chemical Reactor Analysis and Design**, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1990.

GIDASPOW, D. **Multiphase Flow and Fluidization – Continuum and Kinetic Theory Descriptions**. Academic Press, Inc., San Diego, Califórnia, p. 31-58, 197-238, 1994.

HAN, I-S.; CHANG, B. C. Dynamic modeling and simulation of a fluidized catalytic cracking process part I: process modeling **Chemical Engineering Science**. v. 56, p. 1951-1971, 2001.

HUILIN, L.; GIDASPOW, D. Hydrodynamics of binary fluidization in a riser: CFD simulation using two granular temperatures. **Chemical Engineering Science**. v. 58, p. 3777-3792, 2003.

HODAPP, M. J. **Modelagem e Simulação de um Leito Fluidizado: um Estudo Comparativo**. 2009. 113 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

JACOB, S. M.; GROSS, B.; VOLTZ, S. E., WEEKMAN Jr, V. W. A Lumping and Reaction Scheme for Catalytic Cracking. **AIChE Journal**. v. 22, n. 4, p. 701-713, 1976.

JENKINS, J. T.; SAVAGE, S. B. A theory for the rapid flow of identical, smooth, nearly elastic, spherical particles. **Journal of Fluid Mechanics**. v. 130, p. 187-202, 1983.

JIRADILOK, V.; GIDASPOW, D.; DAMRONGLERD, S.; KOVES, W. J.; MOSTOFI, R. Kinetic theory based CFD simulation of turbulent fluidization of FCC particles in a riser. **Chemical Engineering Science**. v. 61, p. 5544-5559, 2006.

JUÁREZ, J. A.; RODRIGUEZ, E. A. 5-lump Kinetic Model for Gas Oil Catalytic Cracking, **Applied Catalysis A: General**. v. 177, p. 227-235, 1999.

KRAMBECK, F. J. An Industrial Viewpoint on Lumping. Kinetics and Thermodynamic Lumping of Multicomponent Mixtures. **Elsevier Science Publishers B.V.** Amsterdam. p. 111-129, 1991.

LANSARIN, M. A. **Modelagem e Simulação da Seção de Conversão de uma Unidade de FCC.** 1997. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

LAROCCA, M.; NG, S.; de LASA, H., Fast Catalytic Cracking of Heavy Gas Oils: Modelling Coke Deactivation, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, p. 171-180, 1990.

LUN, C. K. K.; SAVAGE, S. B.; JEFFREY, D. J.; CHEPURNIY, N. Kinetic theories for granular flow: inelastic particles in couette flow and slightly inelastic particles in a general flowfield. **Journal of Fluid Mechanics.** v. 140, p. 223-256, 1984.

MARTIGNONI, W. P., **Modelling and Simulation of FCC Riser Reactors: An Heterogeneous Approach.** Ontario: Faculty of Graduate Studies, The University of Western Ontario, 1998. 339p. PhD Thesis.

NAYAK, S. V., JOSHI, S. L., RANADE, V. V. Modeling of Vaporisation and Cracking of Liquid Oil Injected in a Gas-Solid Riser. **Chemical Engineering Science.** n. 69, p. 6049-6066, 2005.

NIEUWLAND, J. J., van SINT ANNALAND, M., KUIPERS, J. A. M., van SWAAIJ, W. P. M. Hydrodynamic Modeling of Gas / Particle Flows in Riser Reactors. **AIChE Journal**, Vol.42, n.6, p. 1569-1582, 1996.

PITAUULT, I.; NEVICATO, D.; FORISSIER, M.; BERNAD, J. R. Kinetic Model Based on a Molecular Description for Catalytic Cracking of Vacuum Gas. **Chemical Engineering Science.** v. 49. n. 24A, p. 4249-4262, 1994.

RANZ, W. E.; MARSHALL, W. R. Evaporation from Drops. **Chem. Eng. Prog.**, v. 48, p. 141-180, 1952.