



INSTITUTO POLITÉCNICO DE BRAGANÇA
Escola Superior de Tecnologia e Gestão

**Desenvolvimento de uma Metodologia para a Seletividade Cinética
Aplicada ao Processo de Hidroconversão do Petróleo, Ocorrendo em
Reator Gás-Líquido**

Lívio Filipe Pinto Coelho Ferraz

Dissertação apresentada para a
Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança
Para o obter o grau de Mestre em
Engenharia Química

Julho 2016

**Desenvolvimento de uma Metodologia para a Seletividade Cinética
Aplicada ao Processo de Hidroconversão do Petróleo, Ocorrendo em
Reator Gás-Líquido**

Lívio Filipe Pinto Coelho Ferraz

Dissertação apresentada para a
Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança
Para o obter o grau de Mestre em
Engenharia Química

Supervisores:

Prof. Dr. Everton Moraes Matos

Prof. Dr. João Lameu da Silva Júnior

Prof. Dr. Helder Teixeira Gomes

Julho 2016

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais Lívio e Ana Bela pelo apoio incondicional na minha vida pessoal e acadêmica e à minha irmã Ana Alice por toda a ajuda neste meu percurso.

Agradecimentos

Correndo o risco da omissão, desejo agradecer:

À minha família e aos meus amigos Helder Rafael, Carlos Lopes, Micael Silva, Ricardo Abrantes, Mónia Martins e Humberto Cunha por todo o apoio prestado na minha vida pessoal e acadêmica.

Ao Prof. Dr. Everton Moraes Matos, pela orientação, pelo seu apoio e ensinamentos recebidos.

Ao Prof. Dr. João Lameu da Silva Júnior, pelas inúmeras discussões, sugestões e lições que foram essenciais para a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Helder Teixeira Gomes, pelo apoio e por toda a ajuda na área da pesquisa para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao vice-presidente do Instituto Politécnico de Bragança Prof. Dr. Luís Manuel Santos Pais e às Profa. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli, Profa. Dra. Priscilla dos Santos Gaschi Leite e Profa. Dra. Erica Roberta Lovo da Rocha pela excelente organização da minha mobilidade estudantil para o Brasil.

Aos membros da banca examinadora, que aceitaram avaliar este trabalho.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (Brasil) e ao Instituto Politécnico de Bragança (Portugal).

“A longo prazo os homens acertam apenas para aquilo que apontam. Por isso, embora falhem imediatamente, seria melhor que apontassem para algo mais alto.”

- Henry Thoreau

Resumo

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia de seletividade cinética, para os pseudocomponentes do petróleo em escoamento gás-liquido em colunas de bolhas usando a Fluidodinâmica Computacional (CFD). Uma geometria cilíndrica de 2,5m de altura e 0,162m de diâmetro foi usada tanto na validação fluidodinâmica com base em dados experimentais da literatura, como na análise cinética do reator operando em dois modos distintos em relação a fase líquida: batelada e contínuo. Todos os casos de estudo operam em regime heterogêneo de escoamento, com velocidade superficial do gás igual a 8 cm/s e diâmetro médio de bolhas de 6 mm. O modelo fluidodinâmico validado apresentou boa concordância com os dados experimentais, sendo empregado como base para a implementação do modelo cinético de rede de Krishna e Saxena (1989). A análise da hidroconversão foi realizada a 371°C, e os resultados mostraram o comportamento esperado para o processo reativo estudado, definindo-se os tempos (batelada) e posições axiais (contínuo) de coleta ideal para os pseudocomponentes leves. Em síntese, ressalta-se o uso da ferramenta CFD no entendimento, desenvolvimento e otimização de processos.

Abstract

The present work aims to develop a methodology for kinetic selectivity of oil pseudo-components in gas-liquid bubbly flow using Computational Fluid Dynamics (CFD). A cylindrical geometry of 2.5m of height and 0.162m of inner diameter was employed for the fluid dynamic validation with experimental data from literature, and for the kinetic analysis, using two operating modes based on liquid phase: batch and continuous. All simulated cases were under heterogeneous turbulent flow regime, with a gas superficial velocity of 8cm/s and a mean bubble diameter of 6mm. The fluid dynamic model exhibited good agreement with experimental data, being used to implement the kinetic network from Krishna and Saxena (1989). The hydroconversion analysis was performed at 371°C, and the results showed the expected behavior, providing a definition for the ideal time (batch process) and axial location (continuous process) to collect the light pseudo-components. Therefore, it can be highlighted the use of Computation Fluid Dynamics as a good tool to develop and optimize chemical processes.

Sumário

Resumo.....	iv
Lista de Figuras.....	ix
Listas de Tabelas.....	x
Listas de Quadros.....	xi
Nomenclatura.....	xii
Capítulo 1	1
Introdução.....	1
1.1. Problema.....	3
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo Geral	3
1.2.2. Objetivos Específicos.....	3
1.3. Justificativa.....	3
1.4. Estrutura do Trabalho.....	4
Capítulo 2	5
Revisão Bibliográfica.....	5
2.1. Reator Gás-Líquido	5
2.1.1. Equipamentos para Baixa Viscosidade ($< 0,2 \text{ N.s/m}^2$).....	5
2.1.1.1. Coluna de bolhas.....	5
2.1.1.2. Coluna de Pratos.....	6
2.1.1.3. Coluna Compacta	6
2.1.1.4. Vasos Mecanicamente Agitados.....	6
2.1.1.5. Coluna de Bolhas em Recirculação	7
2.1.1.6. Aerador de Superfície	7
2.1.1.7. Misturadores estáticos em linha	7
2.1.1.8. Ejetores de Jato.....	8
2.1.1.9. Jatos Mergulhados	8
2.1.1.10. Leito Fluidizado de Três Fases	8
2.1.1.11. Cone Giratório.....	9
2.1.2. Equipamentos para Alta Viscosidade ($> 0,2 \text{ N.s/m}^2$)	9
2.1.1.1. Misturadores de massa.....	9
2.1.1.2. Misturador Dinâmico em Linha	10
2.1.1.3. Dispositivos de Película Raspada.....	10

2.1.1.4.	Dispositivos de Centrífugas	10
2.1.1.5.	Vasos Mecanicamente Agitados.....	11
2.1.3.	Caracterização dos Regimes de Escoamento	11
2.2.	Fluidodinâmica Computacional.....	12
2.3.	Reator de Coluna de Bolhas	13
2.3.1.	Propriedades Físicas, Geométricas e Operacionais	15
2.3.2.	Efeitos dos Parâmetros na Transição dos Regimes de Escoamento.....	16
2.3.3.	Dinâmica Das Bolhas.....	17
2.3.3.1.	Gás Suspenso.....	17
2.3.3.2.	Área interfacial específica.....	17
2.3.3.3.	Velocidade da bolha	19
2.3.3.4.	Comprimento do perfil da bolha.....	19
2.3.3.5.	Frequência da Bolha	20
2.4.	Hidroconversão.....	20
2.4.1.	Hidrotratamento.....	20
2.4.2.	Hidrocraqueamento.....	21
Capítulo 3	22
Modelagem Matemática	22
3.1.	Fundamentação	22
3.2.	Balanco de Massa	22
3.2.1.	Balanco de massa dos pseudocomponentes	23
3.2.2.	Taxas de reação	30
3.2.3.	Balanco de massa para as fases	31
3.3.	Balanco de Momentum	32
3.4.	Turbulência.....	40
3.4.1.	Modelo de duas Equações.....	41
3.4.1.1.	Modelo k-ε	41
3.5.	Métodos Numéricos de Solução	44
3.6.	Método SIMPLEC	45
3.7.	Condições de Contorno	46
3.7.1.	Condições de Contorno para o <i>Hold up</i>	46
3.7.2.	Condições de Contorno para a Velocidade Axial e Radial.....	46
3.7.3.	Condições de Contorno para a Concentração de Componentes.....	47

3.7.4.	Condições de Contorno de Pressão.....	48
3.7.5.	Condições de Contorno para a Energia Cinética e Dissipação de Energia Cinética Turbulenta.....	48
3.7.6.	Condições de Contorno para o Modelo k-ε.....	48
3.8.	Fator de Relaxação.....	49
Capítulo 4	51
Metodologia	51
4.1.	Simulação Computacional.....	51
4.2.	Caso de Estudo	52
4.3.	Coleta de Dados.....	54
4.4.	Condições de Contorno	56
4.4.1.	Cálculo das Velocidades de Entrada das Fases	57
Capítulo 5	58
Resultados e Discussões	58
5.1.	Análise Preliminar	58
5.2.	Análise Fluidodinâmica sem Reações Químicas	60
5.3.	Análise Fluidodinâmica com Reações Químicas	61
5.3.1.	Análise Fluidodinâmica de Líquido em Batelada.....	61
5.3.2.	Análise Fluidodinâmica de Líquido em Estado Contínuo	65
Capítulo 6	69
Conclusões	69
Referências Bibliográficas	71
7.1.	Lista de Referências na Internet	74

Lista de Figuras

Figura 2.1: Coluna de Bolhas	5
Figura 2.2: Coluna de pratos	6
Figura 2.3: Coluna compacta.....	6
Figura 2.4: Vasos mecanicamente agitados	6
Figura 2.5: Coluna de bolhas em recirculação	7
Figura 2.6: Aerador de superfície	7
Figura 2.7: Misturadores estáticos em linha.....	7
Figura 2.8: Ejetores de jato.....	8
Figura 2.9: Jatos mergulhados	8
Figura 2.10: Leito fluidizado de três fases	8
Figura 2.11: Cone giratório	9
Figura 2.12: Misturadores de massa	9
Figura 2.13: Misturador dinâmico em linha.....	10
Figura 2.14: Dispositivos de película raspada.....	10
Figura 2.15: Dispositivos de centrífugas.....	10
Figura 2.16: Vasos mecanicamente agitados	11
Figura 2.17: Tipos de regimes do escoamento gás-líquido em colunas verticais: (a) homogêneo, (b) slug e (c) heterogêneo.....	12
Figura 2.18: Esquema de uma coluna de bolhas gás-líquido	14
Figura 3.1: Rede cinética.....	23
Figura 3.2: Volume de controle para coordenadas cilíndricas.	32
Figura 3.3: Arranjo co-localizado de variáveis	44
Figura 3.4: Elemento tetraédrico	45
Figura 4.1: Geometria da coluna de bolhas.....	52
Figura 4.2: Malha numérica	53
Figura 5.1: Relação entre o formato das bolhas e os grupos adimensionais.	59
Figura 5.2: Perfil radial de fração volumétrica de gás a 8cm/s.	60
Figura 5.3: Perfil radial da velocidade do gás a 8cm/s.	61
Figura 5.4: Plano axial da fração volumétrica do gás (líquido em batelada).....	62
Figura 5.5: Fração mássica dos pseudocomponentes pesados (líquido em batelada)	63
Figura 5.6: Fração mássica do aromático leve (líquido em batelada).....	63
Figura 5.7: Fração mássica do naftênico leve (líquido em batelada).....	64
Figura 5.8: Fração mássica da parafina leve (líquido em batelada).....	64
Figura 5.9: Plano axial da fração volumétrica do gás (líquido contínuo).....	65
Figura 5.10: Fração mássica dos pseudocomponentes pesados (líquido contínuo).....	66
Figura 5.11: Fração mássica do aromático leve (líquido contínuo).....	66
Figura 5.12: Fração mássica do naftênico leve (líquido contínuo).....	67
Figura 5.13: Fração mássica da parafina leve (líquido contínuo).....	67

Listas de Tabelas

Tabela 3.1: Constantes do modelo de turbulência k- ϵ padrão.....	44
Tabela 4.1: Constantes de cinética para o modelo cinético com uma temperatura de corte de 371°C	55
Tabela 4.2: Condições de contorno das simulações	56

Listas de Quadros

Quadro 2.1: Efeitos gerais dos parâmetros de operação e projeto de transição de regimes de escoamento.....	16
Quadro 2.2: Técnicas das medidas usadas no escoamento de bolhas.....	18
Quadro 4.1: Dados das propriedades dos pseudocomponentes.....	56

Nomenclatura

A	Área [m ²]
A_{inlet}	Área da entrada na coluna [m ²]
A_{coluna}	Área total da coluna [m ²]
C	Concentração [kg/m ³]
C_D	Coefficiente de arraste [-]
C_D^{el}	Coefficiente de arraste em bolha elipsoidal [-]
C_D^{esf}	Coefficiente de arraste em bolha esférica [-]
C_D^{touca}	Coefficiente de arraste em bolha formato touca [-]
d_b	Diâmetro da bolha [m]
D	Coefficiente de dispersão-difusão [m ² /s]
D_c	Diâmetro da coluna [m]
E	Parâmetro de rugosidade [μm]
$Eö$	Número de Eötvös [-]
F	Força [N]
g	Vetor aceleração gravitacional [m/s ²]
G^k	Produção de energia cinética turbulenta [m ² /s ²]
H	Altura [m]
k_n	Constante de velocidade cinética [-]
k_{armam}	Constante de Von Karmam [-]
k	Energia cinética turbulenta [J/kg]
M	Número de Morton [-]
P	Pressão [N/m ²]
r	Posição radial na coluna [m]
R	Raio da coluna [m]
S	Superfície [m]
S_c	Número de Schmidt [-]
t	Tempo [s]
V	Volume [m ³]
y	Distância da parede [m]
z	Posição axial na coluna [m]

Letras Gregas

α	Posição angular na coluna [°]
ε	Dissipação de energia [J/Kg.s]
ε_l	Hold up do líquido [-]
ε_g	Hold up do gás [-]
η	Eficiência energética [w/energia]
μ	Viscosidade [N.s/m ²]
μ_{turb}	Viscosidade turbulenta [N.s/m ²]
ρ	Densidade [Kg/m ³]
τ	Tensão [N/m ²]
v	Velocidade [cm/s]
v_{∞}^2	Velocidade terminal da bolha [cm/s]
$v_{inlet,g}$	Velocidade de entrada do gás [cm/s]
$v_{inlet,l}$	Velocidade de entrada do líquido [cm/s]
$v_{sup,g}$	Velocidade superficial do gás [cm/s]
$v_{sup,l}$	Velocidade superficial do líquido [cm/s]
σ	Número de Prandtl [-]

Subscritos

Ah	Relativo a aromáticos pesados
Al	Relativo a aromáticos leves
G	Referente a fase gasosa
L	Referente a fase líquida
N	Fase genérica
n _f	Número de fases
Nh	Relativo a nafténicos pesados
Nl	Relativo a nafténicos leves
Ph	Relativo a parafinas pesadas
Pl	Relativo a parafinas leves
R _p	Razão entre as flutuações das velocidades
S ^ε	Fonte de dissipação de fases
S ^k	Fonte de geração de fases

Capítulo 1

Introdução

Com o avanço da tecnologia, a engenharia começou a ter mais capacidade para explorar combustíveis fósseis tendo como finalidade obter novas fontes de matéria-prima para processos industriais. O combustível fóssil mais explorado tem sido o petróleo, pois as suas características além de energéticas (óleos combustíveis e gasolina) auxiliam processos industriais envolvidos na produção de fármacos, solventes, fertilizantes, pesticidas e plásticos, entre outros.

Os aromáticos, parafínicos e naftênicos são grupos de compostos presentes no petróleo em várias frações resultantes do refino deste. A composição específica de cada uma das frações permite a produção de vários produtos comercializáveis tais como gasolina, diesel, óleos lubrificantes, compostos aromáticos como o benzeno, tolueno e xileno, asfalto, ceras e outros mais.

As parafinas, grupo de compostos de maior valor, pois são os hidrocarbonetos mais comuns do petróleo (algumas parafinas líquidas são os principais compostos da gasolina), são hidrocarbonetos saturados representados com ligações simples entre os átomos de carbono, denominados também de alcanos com fórmula C_nH_{2n+2} , sendo n o número de átomos de carbono. Os parafínicos apresentam alta pureza, excelente brilho e odor reduzido.

Os naftênicos são hidrocarbonetos saturados cíclicos, os quais contêm um ou mais anéis, cada anel com uma ou mais cadeias parafínicas. As maiores quantidades de hidrocarbonetos presentes no óleo cru (petróleo em estado natural) estão representadas pelos hidrocarbonetos naftênicos. Os naftênicos são utilizados para aplicações que necessitam de baixo ponto de fluidez, representando uma importante parte de todos os produtos líquidos que saem de uma refinaria.

Os aromáticos representam apenas uma pequena percentagem de hidrocarbonetos na maioria dos petróleos. São aqueles que possuem em sua estrutura principal um ou vários anéis benzênicos. O aromático mais comum é o benzeno, se isolado e purificado pode ser vendido para a indústria onde encontra inúmeras aplicações (resinas, plásticos, nylon, compostos medicinais, entre outras). O nome “aromático” refere-se ao cheiro característico.

A extração dos compostos do petróleo para a indústria é de alta relevância, pois contêm características importantes para várias aplicações. Para fazer uma extração correta destes compostos derivados do petróleo é necessário que as refinarias ocorram a reatores capazes de realizar processos de hidroconversão.

O processo da hidroconversão é o responsável pelo processo de separação, pois se este processo for colocado em condições de alta temperatura e elevada pressão de hidrogênio, promove reações de quebra das cadeias de hidrocarbonetos (craqueamento), de hidrogenação e de remoção de heteroátomos presentes no petróleo (nitrogênio, enxofre, metais). O gás hidrogênio, borbulhando, reage com o líquido formado pelas moléculas presentes no petróleo com o objetivo de quebrar as moléculas de alto peso molecular (asfalto) em moléculas de menor peso molecular (combustíveis e lubrificantes).

A fluidodinâmica de um reator bifásico leva em consideração a transferência de momentum entre as fases de gás e líquido, com o objetivo de calcular o campo de velocidades necessário para efetuar os balanços de massa requeridos para prever a concentração de cada pseudocomponente em cada posição do reator.

Com o avanço da tecnologia, a aplicação de técnicas numéricas na solução de problemas de engenharia tem se destacado em especial, a aplicação da fluidodinâmica computacional (CFD – *Computational Fluid Dynamics*) na predição das características fluidodinâmicas de um reator gás-líquido. Com o progresso tecnológico, houve uma melhoria na otimização do tempo e no custo das simulações, esta técnica também tem a vantagem de visualizar os resultados, o que possibilita uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos.

O modelo CFD é usado para estudar o comportamento temporal num reator gás-líquido operando em regime homogêneo, no qual o modelo difere se este for usado num reator que opera em regime heterogêneo. Em um reator gás-líquido operando em regime homogêneo, é necessário analisar a movimentação da quantidade de bolhas de gás que vão crescendo no líquido. No regime heterogêneo será também importante modelar o comportamento da quantidade de bolhas.

1.1. Problema

Os produtos obtidos na indústria petrolífera estão sempre apresentando alterações em seus valores de mercado. Existe um modo de adaptar o reator envolvido no processo de hidroconversão, a produzir um pseudocomponente específico de acordo com a condição vigente de preços?

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

Analisar meios de produção de um especificado intermediário cinético, através de simulação computacional, em reatores de hidroconversão de petróleo.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Analisar o reator gás-líquido onde ocorrerá o processo de hidroconversão do petróleo;
- Analisar a fluidodinâmica e a rede cinética que opera no reator;
- Implementar a rede cinética na fluidodinâmica do reator;
- Desenvolver uma metodologia de seletividade cinética, onde um intermediário cinético é maximizado na produção;
- Avaliar as frações mássicas de cada pseudocomponente.

1.3. Justificativa

A tecnologia vem sofrendo grandes desenvolvimentos ao longo dos anos, bem como a otimização de processos já existentes, o que pode ser um dos principais fatores na competitividade e sobrevivência das indústrias a longo prazo. A pesquisa e o desenvolvimento dos reatores multifásicos são de grande interesse industrial, pois as suas aplicações podem ser bastante vantajosas para a síntese de combustíveis e lubrificantes,

benzeno, entre outros. A otimização e a redução de custos em projetos e na operação dos processos industriais, visam alcançar maiores rendimentos e qualidade dos produtos desejados, o que pode aumentar a competitividade de uma empresa.

A produção de petróleo em todo o mundo indica uma crescente necessidade de aproveitamento do petróleo com máximos rendimentos para que haja um aumento da disponibilidade por produtos finais de alta qualidade (combustíveis, matérias-primas para petroquímica, entre outros). Existe processos como a hidroconversão que promove essa qualidade nos produtos finais.

O processo de hidroconversão permite que um reator de colunas de bolhas possa maximizar a produção de um especificado componente de uma rede cinética, e faz com que o produto assim obtido seja mais leve, de boa qualidade e interesse comercial.

1.4. Estrutura do Trabalho

Este Trabalho de Conclusão de Curso é composto por seis capítulos organizados.

- Capítulo 1 – Introdução
- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica
- Capítulo 3 – Modelação Matemática
- Capítulo 4 – Metodologia
- Capítulo 5 – Resultados e Discussão
- Capítulo 6 – Conclusões

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Reator Gás-Líquido

As reações entre gás e líquido são muito comuns na indústria química. Nestas reações o gás é primeiro absorvido no líquido, ocorrendo depois a reação em fase líquida. Os equipamentos normalmente são desenvolvidos como reatores de fase líquida onde posteriormente é introduzido o gás.

Os tipos de reatores são determinados pela viscosidade, velocidades relativas da reação e transferência de massa gás líquido, pelo padrão do escoamento e pelo tempo de residência. Em seguida são apresentados alguns equipamentos classificados por baixa e alta viscosidade.

2.1.1. Equipamentos para Baixa Viscosidade ($< 0,2 \text{ N.s/m}^2$)

Para líquidos de baixa viscosidade, o escoamento turbulento promove boa mistura, alta área interfacial, e grandes taxas de transferência de calor e de massa.

2.1.1.1. Coluna de bolhas

Neste tipo de reator o gás é injetado para dentro do líquido na parte inferior do equipamento, conforme se pode observar na Figura 2.1.

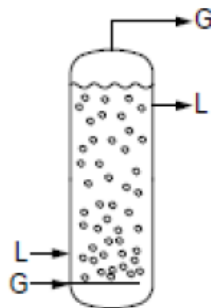


Figura 2.1: Coluna de Bolhas
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.2. Coluna de Pratos

Neste equipamento o gás é re-dispersado e desprendido em cada prato da coluna, como se pode observar na Figura 2.2.

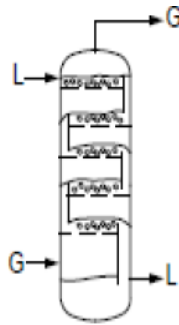


Figura 2.2: Coluna de pratos
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.3 Coluna Compacta

Em uma coluna compacta o gás e o filme líquido podem ser colocados em modo co-corrente ou em contra-corrente, conforme se pode observar na Figura 2.3.

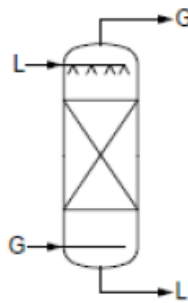


Figura 2.3: Coluna compacta
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.4. Vasos Mecanicamente Agitados

Os vasos mecanicamente agitados contêm um impelidor que gira dentro do tanque para dar os acréscimos de transferência de massa e transferência de calor, como se pode observar na Figura 2.4.

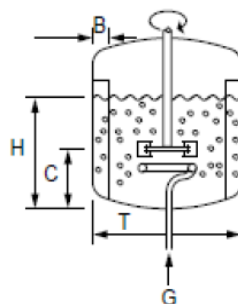


Figura 2.4: Vasos mecanicamente agitados
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.5 Coluna de Bolhas em Recirculação

Na coluna de bolhas em recirculação o gás é injetado através de um tubo de “subida” e liberado na superfície. O líquido de recirculação é movimentado pela diferença de porosidade (Figura 2.5).

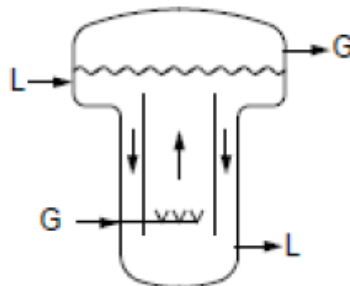


Figura 2.5: Coluna de bolhas em recirculação
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.6. Aerador de Superfície

O aerador de superfície possui agitadores na superfície do líquido que arrastam o gás contido no líquido, como se pode observar na Figura 2.6.

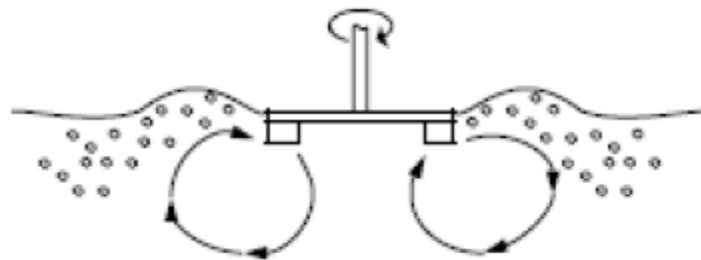


Figura 2.6: Aerador de superfície
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.7. Misturadores estáticos em linha

Nos misturadores estáticos em linhas existe uma mistura de energia que é derivada a partir do próprio fluxo, conforme se pode ver na Figura 2.7.

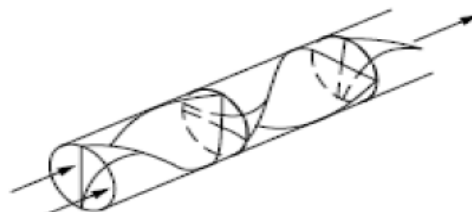


Figura 2.7: Misturadores estáticos em linha
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.8. Ejetores de Jato

Neste equipamento o gás é sugado para dentro do fluxo de líquido em um tubo e disperso por uma intensa turbulência, como se pode ver na Figura 2.8.

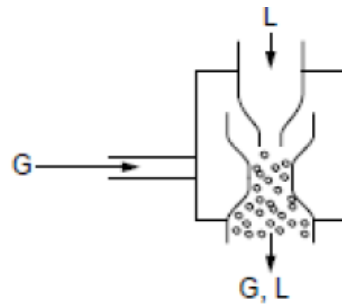


Figura 2.8: Ejetores de jato
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.9. Jatos Mergulhados

Pode-se observar que nos jatos mergulhados o gás é arrastado para a superfície do líquido por um jato de líquido (Figura 2.9).

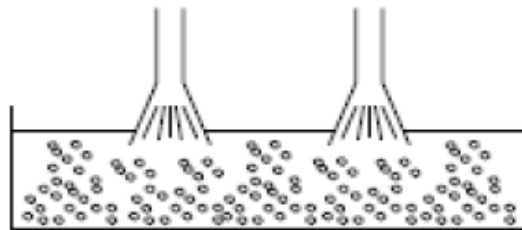


Figura 2.9: Jatos mergulhados
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.10. Leito Fluidizado de Três Fases

No leito fluidizado de três fases presencia-se a fase sólida a ajudar a promover um bom contato entre as fases gás e líquida, como se pode observar na Figura 2.10.

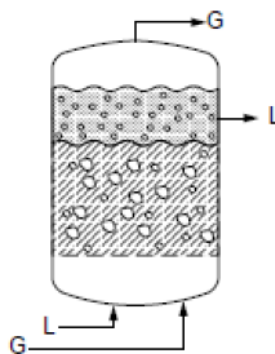


Figura 2.10: Leito fluidizado de três fases
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.11. Cone Giratório

No cone giratório existe o filme turbulento que é gerado por centrifugação e oferece fluxos de calor e massa, como se pode observar na Figura 2.11.

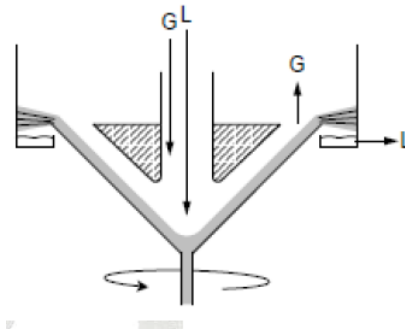


Figura 2.11: Cone giratório
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.2. Equipamentos para Alta Viscosidade ($> 0,2 \text{ N.s/m}^2$)

Para líquidos de alta viscosidade a turbulência não pode ser praticamente alcançada e, conseqüentemente, um mecanismo laminar deve ser utilizado para incorporar o gás.

2.1.1.1. Misturadores de massa

Os misturadores de massa incorporam as bolhas na superfície do líquido (Figura 2.12).

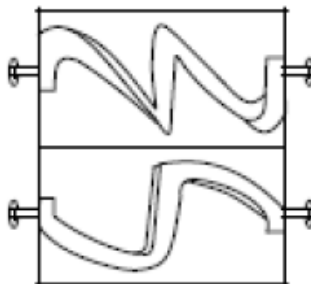


Figura 2.12: Misturadores de massa
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.2. Misturador Dinâmico em Linha

O misturador dinâmico em linha é capaz de gerar altas taxas de cisalhamento adequadas para a produção de um elevado teor de gás (Figura 2.13).

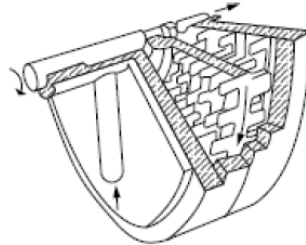


Figura 2.13: Misturador dinâmico em linha
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.3. Dispositivos de Película Raspada

Os dispositivos de película raspada possuem uma película fina de líquido que é gerada por uma lâmina móvel perto da superfície, conforme se pode observar na Figura 2.14.

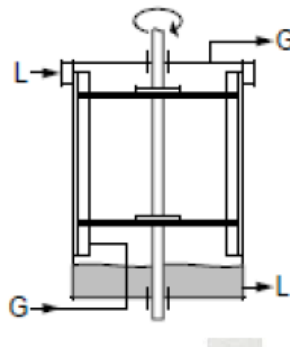


Figura 2.14: Dispositivos de película raspada
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.4. Dispositivos de Centrífugas

Neste reator o filme é gerado no disco pela força centrífuga, como se pode verificar na Figura 2.15.

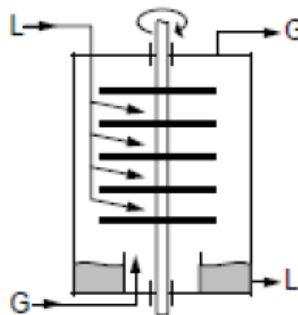


Figura 2.15: Dispositivos de centrífugas
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.1.5. Vasos Mecanicamente Agitados

Nos vasos mecanicamente agitados com uma viscosidade superior a $0,2 \text{ N.s/m}^2$ as bolhas são incorporadas a partir da superfície ou dispersas através de um dispositivo de cisalhamento elevado, separada a base do recipiente (Figura 2.16).

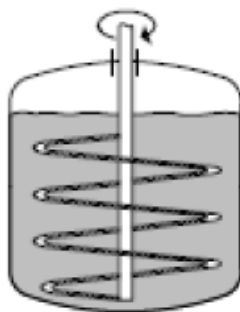


Figura 2.16: Vasos mecanicamente agitados
Fonte: Hawkins, 2015

2.1.3. Caracterização dos Regimes de Escoamento

Os reatores gás-líquido têm três regimes de escoamento principais: homogêneo, heterogêneo e *slug*. Estes regimes de operação dependem principalmente da velocidade superficial e da uniformidade de distribuição da fase gás, além das características geométricas do reator.

O regime homogêneo demonstrado na Figura 2.17 (a) apresenta menor complexidade na sua caracterização, devido à uniformidade das bolhas, tanto no tamanho como na movimentação. O tamanho das bolhas neste regime é quase inteiramente ditado pelo tipo e pela configuração do distribuidor e pelas propriedades físicas do sistema. Quando se inicia a transição entre os regimes de escoamento em um reator gás-líquido, há um aumento na circulação da fase líquida, observa-se uma ascendência na região central e uma descendência nas regiões próximas da parede desta, resultando em uma maior facilidade de entrada de gás na região central, já que esta zona apresenta menor resistência (Silva Júnior, 2011).

A velocidade superficial do gás, onde ocorre a transição, depende de diversos fatores, tais como o diâmetro da coluna, propriedades físicas do sistema, a configuração do distribuidor e a medição da relação entre duas dimensões mais conhecido por razão de aspecto.

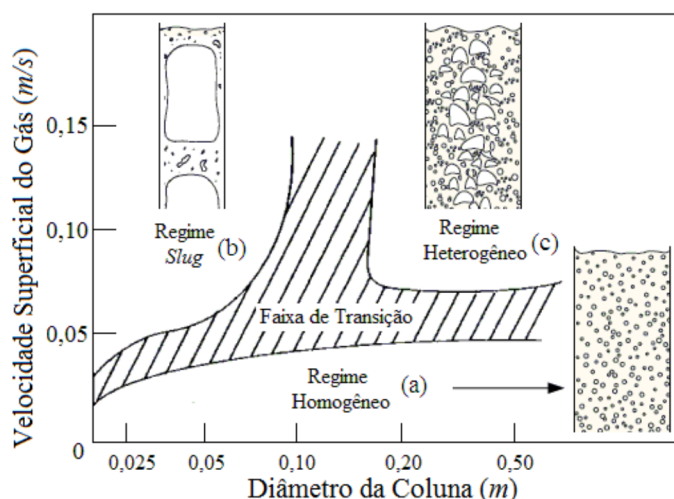


Figura 2.17: Tipos de regimes do escoamento gás-líquido em colunas verticais: (a) homogêneo, (b) *slug* e (c) heterogêneo
 Fonte: Silva Júnior, 2011

Silva Júnior (2011) caracteriza o regime *slug* pela formação de bolhas grandes, as quais apresentam tamanhos próximos ao diâmetro da coluna, como pode ser observado na Figura 2.17 (b). Este tipo de escoamento pode ser obtido em reatores com pequenos diâmetros, operando a uma velocidade superficial do gás relativamente alta.

Em relação ao regime heterogêneo representado na Figura 2.17 (c) a caracterização é analisada pela formação de uma ampla distribuição no tamanho das bolhas e uma grande circulação de líquido, principalmente na região central do reator gás-líquido, resultando na formação de turbilhões, conhecidos também por vórtices.

O tamanho médio das bolhas na região central é orientado pelos fenômenos de dispersão, que por sua vez são controlados pela taxa de dissipação de energia do grande volume de líquido que se movimenta (Thorat e Joshi, 2004). A concentração não uniforme de bolhas deve-se ao fato do frequente fenômeno de coalescência e quebra destas.

2.2. Fluidodinâmica Computacional

A maioria dos processos envolvendo escoamento de fluidos resulta em problemas que não possuem soluções analíticas, pois as suas equações resultantes são, equações diferenciais parciais não lineares. Atualmente, devido aos avanços dos métodos numéricos, juntamente com o avanço das ciências da computação, é possível que problemas de escoamentos de fluidos com transferência de calor e massa, turbulentos e multifásicos possam ser resolvidos com maior facilidade (Maliska, 2012). As ferramentas

de mecânica dos fluidos computacionais (CFD) são integradas aos procedimentos de projeto e análise de escoamentos nas mais diversas áreas, como aerodinâmica, automotiva, ambiental, petrolífera, química e entre outras.

O CFD surgiu como uma ferramenta influente no campo da engenharia, fornecendo informações valiosas da distribuição temporal e espacial de variáveis chave no campo de escoamento. Com os avanços recentes na computação de alto desempenho e a manipulação tridimensional interativa dos modelos, o processo de criação de um modelo de CFD e de análise dos resultados é muito menos trabalhosa, reduzindo o tempo e consequentemente o custo (Bastos, 2009).

Os métodos computacionais oferecem vantagens como a redução do tempo e dos custos de novos projetos, capacidade de análise de sistemas, onde é muito difícil realizar experiências e obter resultados com alto grau de detalhe. Estas vantagens indicam a importância da utilização de técnicas computacionais (Rosa, 2002). Entretanto a realidade nem sempre condiz com os resultados fornecidos por uma dada simulação, mesmo que haja coerência do ponto de vista numérico.

A modelagem multifásica é desenvolvida sob dois enfoques: a abordagem Euleriana e a Lagrangeana. No primeiro, as propriedades conserváveis da fase possuem campos espaciais que variam ao longo do tempo enquanto no segundo cada porção de fluido, ou partícula, tem a sua trajetória acompanhada ao longo do tempo. Portanto, na abordagem Lagrangeana são conhecidas as propriedades conserváveis de cada porção de fluido ou partícula em cada posição assumida por ela ao longo do tempo. Para fluidos contínuos, líquidos e gases, a abordagem Euleriana é a mais utilizada (Silva, 2011).

Há dificuldades em modelar os escoamentos multifásicos com interação na interface entre as fases. Se o número de partículas dispersas na fase contínua for grande, em seguida é necessária a atuação de um operador de média nas equações de balanço. A técnica das médias principalmente utilizadas em escoamentos multifásicos são de três tipos: média de tempo, média espacial ou conjunto média (Khan, 2014).

2.3. Reator de Coluna de Bolhas

Os reatores de coluna de bolhas pertencem à classe geral de reatores multifásicos, que consistem em três categorias principais, ou seja, o reator de leito (ou de leito fixo), o reator de leito fluidizado, e o reator de coluna de bolhas. Um reator de coluna de bolhas é basicamente um recipiente cilíndrico com um distribuidor de gás na parte inferior como

se pode observar pela Figura 2.18. O gás é encaminhado sob a forma de bolhas numa fase líquida ou numa suspensão líquido-sólido.

As colunas de bolhas oferecem inúmeras vantagens, nomeadamente boas características de transferência de calor e massa, ausência de partes móveis, desgaste reduzido, maior durabilidade do catalisador, facilidade de operação e baixos custos de manutenção e operação. Uma das principais desvantagens de reatores de coluna de bolhas é a retro-mistura significativa, a qual pode afetar a conversão do produto. Uma excessiva retro-mistura pode ser superada modificando o desenho dos reatores de coluna de bolhas (Shaikh e Al-Dahhan, 2007).

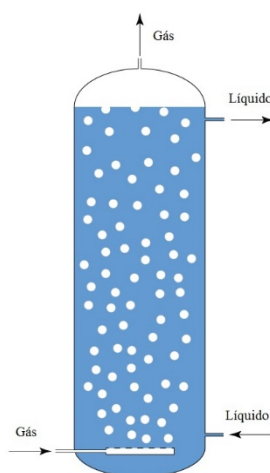


Figura 2.18: Esquema de uma coluna de bolhas gás-líquido
Fonte: Autoria própria

Os reatores de coluna de bolhas são usados principalmente para o processo de hidrocraqueamento, porque estes reatores promovem uma grande área específica de contato gás-líquido, além de apresentarem características isotérmicas, devido a homogeneização resultante da circulação interna da fase líquida (Shaikh e Al-Dahhan, 2007).

Os fatores decisivos no projeto de uma coluna de bolhas são a fração volumétrica de gás, conhecida como *gas holdup*, assim como as velocidades axiais de líquido e das bolhas. O *hold up* representa a fração volumétrica desta fase dentro da coluna e está diretamente ligado ao fenômeno de transporte de massa entre as fases.

2.3.1. Propriedades Físicas, Geométricas e Operacionais

As propriedades físicas de um sistema influenciam fortemente os modelos fluidodinâmicos de uma coluna de bolhas. Isto pode ser atribuído a fatores como, distribuição das bolhas e formato, além da tendência ou não, da ocorrência dos fenômenos de união (coalescência) e quebra destas.

Um aumento na viscosidade resulta em uma interface estável devido à diminuição da turbulência, resultando por sua vez no aumento da taxa de coalescência e na diminuição da taxa de quebra, levando ao aparecimento de bolhas grandes, podendo acelerar a transição entre os regimes (Matos e Nunhez, 2005).

A configuração do distribuidor é bastante importante no projeto de colunas de bolhas, influenciando os padrões de escoamento por fatores como formato, tamanho e distribuição das bolhas.

Existem diversos tipos de distribuidores utilizados nestes equipamentos. Podem-se destacar os constituídos por pratos perfurados, pratos porosos, agulhas, anéis, entre outros. Em geral, o efeito do distribuidor é dominante no escoamento homogêneo, diminuindo com a transição para turbulento (Matos e Nunhez, 2005).

Segundo Silva Júnior (2011) com a utilização de distribuidores de agulhas configuradas de modo uniforme, podem ser obtidas altas frações volumétricas globais de gás, mantendo-se o regime homogêneo. Fato que pode ser atribuído à formação de uma distribuição bem uniforme das bolhas, diminuindo assim a tendência aos fenômenos de coalescência e quebra.

Silva Júnior (2011) indica que a razão de aspeto é outro parâmetro importante no projeto de colunas de bolhas, dado por H/D_C no caso de colunas cilíndricas. Usualmente, utiliza-se a altura inicial do líquido (H_l) para definir esta razão, uma vez que, normalmente as colunas de bolhas possuem a saída aberta, ou seja, saída sujeita à pressão atmosférica. O aumento da altura inicial do líquido provoca uma diminuição na velocidade de transição, acelerando assim, a mudança entre os regimes (Sarrafí *et al.*, 1999).

2.3.2. Efeitos dos Parâmetros na Transição dos Regimes de Escoamento

A seguinte tabela, descreve os efeitos de vários parâmetros de operação e projeto de transição de regimes de escoamento, resultantes de observações experimentais.

Quadro 2.1: Efeitos gerais dos parâmetros de operação e projeto de transição de regimes de escoamento

Parâmetros	Efeitos de transição dos regimes de escoamento
Pressão	O aumento da pressão resulta no aumento da velocidade de transição.
Temperatura	O aumento da temperatura aumenta a velocidade de transição e atrasa a transição do regime de escoamento.
Viscosidade	O aumento da viscosidade adianta a transição do regime de escoamento.
Tensão na superfície	A redução da tensão na superfície aumenta a velocidade de transição.
Formação de sólidos	O aumento da formação de sólidos diminui a velocidade de transição.
Peso do líquido	O aumento do peso do líquido reduz a velocidade de transição.
Diâmetro da coluna	O aumento do diâmetro da coluna aumenta a velocidade de transição.
Razão do aspecto	A razão do aspecto diminui a velocidade de transição.

Fonte: Adaptado de Shaikh e Al-Dahhan, 2007

Os efeitos destes parâmetros são importantes para analisar a fluidodinâmica de todo o processo em um reator gás-líquido.

2.3.3. Dinâmica Das Bolhas

O tamanho das bolhas, o tempo de residência, a frequência e a velocidade são os principais fatores que afetam a transferência de massa no sistema gás-líquido. O desempenho é também afetado pela coalescência e quebra que é comum ocorrer em reatores de colunas de bolhas.

Os diferentes parâmetros das bolhas serão brevemente introduzidos e definidos nas próximas seções. Os fatores de impacto das bolhas, movimento, forma e suspensão são também apresentados.

Muitas técnicas têm sido usadas ao longo dos anos para medir e quantificar os parâmetros acima descritos. O Quadro 2.2 apresenta uma comparação destas técnicas.

As técnicas de medidas usadas no escoamento de bolhas são relevantes para a análise da fluidodinâmica, pois as características da bolha permitem identificar em qual regime de escoamento o investigador está a trabalhar.

2.3.3.1. Gás Suspenso

O gás suspenso é definido como a fração volumétrica de gás na dispersão de gás-líquido. É provavelmente considerado o principal parâmetro em um projeto do reator de coluna de bolhas.

A não uniformidade dos perfis de gás suspenso é manifestada pela altura do gás suspenso na zona central da coluna e nos baixos valores na proximidade à parede. Esta diferença conduz a recirculação do líquido, e esta acelera as bolhas no centro da coluna e dificulta o seu movimento na região das paredes. Consequentemente, a distribuição do tempo de residência ocorre em fase líquida com isso a análise de vários processos começam a ser mais complicados (Youssef, 2010).

2.3.3.2. Área interfacial específica

Youssef (2010) indica que a área interfacial específica e a sua distribuição são importantes no projeto e otimização de leitos gás-líquido. Nos reatores de colunas de bolhas existe uma grande área interfacial entre a fase dispersa (bolhas de gás) e a fase contínua (líquido), que é o fator determinante para a produtividade do reator de coluna de bolhas. De fato, os reatores de coluna de bolhas são favorecidos quando a resistência à transferência de massa se encontra na fase líquida.

Quadro 2.2: Técnicas das medidas usadas no escoamento de bolhas

	Condutividade ou resistividade da sonda	Sonda de fibra ótica	Desimpedimento da dinâmica do gás	Câmeras	Raio-X ou tomografia raio- γ	Doppler Ultra-som
Intrusivo	Sim	Sim	Não	Interno-Sim Externo-Não	Não	Sim
Aplicabilidade	Seguimentos estáticos de sistemas de 3 fases, análises	Sistemas de 3 fases, alta Pressão, Temperatura e hidrocarbonetos	Sistemas de 3 fases, alta Pressão e Temperatura	Unidades 2D, unidades 3D perto da parede (transparente)	Sistemas de 3 fases, alta Pressão, Temperatura e hidrocarbonetos	Sistemas de 3 fases e hidrocarbonetos
Inconvenientes	Requer altas diferenças entre a condutividade das fases	Necessita de altas diferenças no índice refrativo entre as fases e é frágil	Sem medidas localizadas	Não é útil para sistemas altamente agitados	Tempo de consumo e levanta preocupações de segurança	Poucos casos de suspensão
Custos	Baixo	Baixo	Baixo	Médio	Alto	Alto

Fonte: Adaptado de Youssef, 2010

A área interfacial específica depende do formato das bolhas. As bolhas esféricas geralmente existem onde a velocidade do gás superficial é mais baixa, enquanto bolhas de forma elipsoidal, calota esférica e contornada, bem como formas de balão muito irregulares, são encontradas em regime heterogêneo em resultado de fenômenos de quebra e coalescência (Youssef, 2010).

2.3.3.3. Velocidade da bolha

A velocidade da bolha influencia diretamente o tempo de residência da fase gasosa no sistema, determinando também a fração volumétrica de gás. A importância da velocidade de gás provém da velocidade de deslizamento.

Esta velocidade é muito relevante para a fluidodinâmica computacional, devido ao seu impacto em variadas forças, que agem na interface de líquido-bolha. Foram usadas técnicas fotográficas para medir a velocidade das bolhas, como também sondas de resistividade eletrônica e sondas óticas. Wu (2007) tabelou correlações da velocidade estimada das bolhas, tendo observado que estas eram limitadas a uma faixa da velocidade superficial do gás, pressão, e/ou tamanho das bolhas (Youssef, 2010).

2.3.3.4 Comprimento do perfil da bolha

O tamanho e a forma da bolha foram objeto de numerosos estudos realizado por Bhaga e Weber (1981). As características de uma bolha em movimento podem ser descritas pela sua forma e velocidade. A forma e o tamanho das bolhas estão inter-relacionadas, portanto a sua dinâmica resulta de um equilíbrio entre as forças deliberadas sobre uma bolha em movimento (Youssef, 2010).

Como as forças dominantes podem mudar o tamanho da bolha, a forma da bolha sofre uma mudança concordante. Youssef (2010) explica que quando o tamanho da bolha é pequena (menos do que 1 mm) a forma é esférica, e as forças viscosas e forças de tensão superficial dominam. Se a bolha é de um tamanho intermediário, tanto a tensão superficial e a inércia (devido ao empuxo) são importantes, e as bolhas tendem a ser elipsoidais. As bolhas que sobem com grande tamanho apresentam uma forma de calota esférica, porque as forças de inércia e os efeitos da viscosidade e tensão superficial são negligenciáveis.

2.3.3.5. Frequência da Bolha

Uma sonda de fibra ótica pode ser utilizada como uma técnica de medição, a frequência da bolha pode ser definida como o número de bolhas que atingiu o ponto central da sonda por segundo. Como a frequência da bolha, gás suspenso e a área interfacial específica são parâmetros interligados, pode-se esperar com confiança um aumento na área interfacial e um aumento da frequência da bolha (Youssef, 2010).

2.4. Hidroconversão

Hidroconversão é um termo usado para descrever todos os diferentes processos nos quais hidrocarbonetos reagem com hidrogênio, o que inclui hidrotratamento, hidrocraqueamento e hidrogenação. O hidrotratamento é usado para descrever o processo para remover impurezas de enxofre, nitrogênio e metais na matéria-prima por hidrogênio na presença de um catalisador. Hidrocraqueamento é o processo de craqueamento catalítico da matéria-prima para produtos com pontos de ebulição mais baixos por meio da reação deles com hidrogênio, e a hidrogenação é usada quando aromáticos são saturados pelo hidrogênio aos naftênicos correspondentes (Fahim *et al.*, 2010).

2.4.1. Hidrotratamento

Segundo Fahim *et al.* (2010) o hidrotratamento tem como função a remoção de impurezas, tais como o enxofre, nitrogênio e oxigênio para o controle de um produto final e remoção de metais, geralmente em um reator catalítico os compostos organometálicos são hidrogenados e decompostos, resultando no depósito de metal sobre os poros do catalisador.

O hidrotratamento é necessário na refinaria para limpar correntes de material, tais como enxofre, nitrogênio ou metais nocivos para catalisadores. É também necessário para ajustar as especificações do produto final para várias correntes, tais como nafta leve e óleos combustíveis de baixo teor de enxofre (Fahim *et al.*, 2010).

2.4.2. Hidrocraqueamento

A conversão de frações pesadas em outras de massas molares mais baixas é, na atualidade, um dos principais objetivos de uma refinaria. Isto pode ser conseguido através de processos de craqueamento, quer seja térmico, catalítico ou hidrocraqueamento.

O hidrocraqueamento é um processo de craqueamento catalítico realizado sob pressões parciais elevadas de hidrogênio. A presença de hidrogênio tem como finalidade reduzir a deposição de coque sobre o catalisador e de hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados, facilitando sua decomposição (Petrobras, 2002).

A companhia petrolífera Petrobras (2002) indica que o processo de hidrocraqueamento tem início com a adição de hidrogênio à carga, passando a mistura através de permutadores, onde a corrente é aquecida.

Capítulo 3

Modelagem Matemática

3.1. Fundamentação

Os reatores de coluna de bolhas são utilizados para o processo de hidrocraqueamento principalmente por proporcionarem uma grande área de contato entre as fases gasosa e líquida. O hidrocraqueamento consiste na hidrogenação de moléculas pesadas transformando-as em moléculas mais leves. Uma vez que o petróleo é composto por uma grande quantidade de diferentes moléculas, o seu comportamento é modelado usando pseudocomponentes (Ancheyta, 2011).

A modelagem Euleriana é a melhor abordagem para a previsão de escoamento das colunas de bolhas (Matos e Nunhez, 2005). Pretende-se explorar um modo de operação para que o reator de coluna de bolhas possa promover os padrões de escoamento para as diferentes fases e estudar os seus efeitos de conversão dentro do reator, desde que os campos dinâmicos do fluido tenham influência nas transições de regime de escoamento em colunas de bolhas.

As equações de Navier-Stokes são equações de conservação de momentum usadas para prever o perfil de velocidade. As equações de continuidade são as equações de conservação da massa, que são utilizados para prever a fração do volume das fases. O modelo $k-\varepsilon$ é usado para contabilizar a turbulência (Matos e Nunhez, 2005).

3.2. Balanço de Massa

Para o processo de reação é necessário efetuar balanços de massa a partir da rede cinética (Figura 3.1), como também da fase gasosa e líquida.

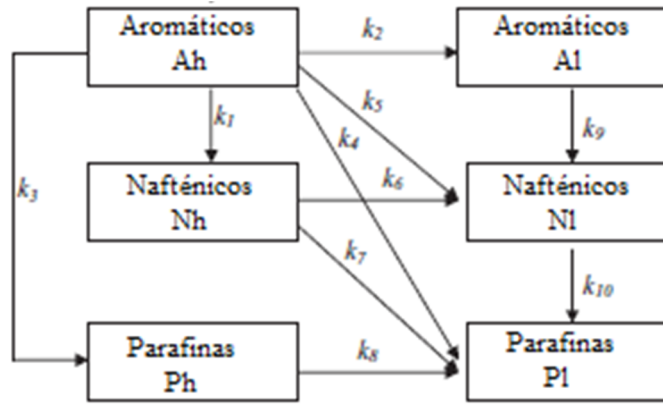


Figura 3.1: Rede cinética
 Fonte: Adaptada de Krishna e Saxena (1989)

Onde:

- Ah – Aromáticos pesados
- Nh – Nafténicos pesados
- Ph – Parafinas pesadas
- Al – Aromáticos leves
- Nl – Nafténicos leves
- Pl – Parafinas leves

3.2.1. Balanço de massa dos pseudocomponentes

- Balanço de massa do pseudocomponente Ah:

$$\begin{aligned}
 m_{Ah}|_{dt+t} = m_{Ah}|_t + [& v_z C_{Ah} (rd\alpha dr) \varepsilon_l|_z - D_{Ah} (rd\alpha dr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ah}}{\partial z} |_z + \\
 & v_r C_{Ah} (rd\alpha dz) \varepsilon_l|_r - D_{Ah} (rd\alpha dz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ah}}{\partial r} |_r + v_\alpha C_{Ah} (drdz) \varepsilon_l|_\alpha - \\
 & D_{Ah} (drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ah}}{\partial s} |_\alpha - (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) C_{Ah} dV \varepsilon_l] dt - \\
 [& v_z C_{Ah} (rd\alpha dr) \varepsilon_l|_{z+dz} - D_{Ah} (rd\alpha dr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ah}}{\partial z} |_{z+dz} + \\
 & v_r C_{Ah} (rd\alpha dz) \varepsilon_l|_{r+dr} - D_{Ah} (rd\alpha dz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ah}}{\partial r} |_{r+dr} + \\
 & v_\alpha C_{Ah} (drdz) \varepsilon_l|_{\alpha+d\alpha} - D_{Ah} (drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ah}}{\partial s} |_{\alpha+d\alpha}] dt
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

Dividindo por dV , $dV = rdadr dz$:

$$\begin{aligned} \frac{C_{Ah}V|_{dt+t} - C_{Ah}V|_t}{dt dV} = & \left[\frac{\partial[v_z C_{Ah}(rdadr)\varepsilon_l]}{rdadr dz} + \frac{\partial[v_r C_{Ah}(rdadz)\varepsilon_l]}{rdadr dz} + \right. \\ & \frac{\partial[v_\alpha C_{Ah}(drdz)\varepsilon_l]}{rdadr dz} - \frac{\partial[D_{Ah}(rdadr)\varepsilon_l \frac{\partial C_{Ah}}{\partial z}]}{rdadr dz} - \frac{\partial[D_{Ah}(rdadz)\varepsilon_l \frac{\partial C_{Ah}}{\partial r}]}{rdadr dz} - \\ & \left. \frac{\partial[D_{Ah}(drdz)\varepsilon_l \frac{\partial C_{Ah}}{\partial S}]}{rdadr dz} \right] - \frac{(k_1+k_2+k_3+k_4+k_5)C_{Ah}dV\varepsilon_l}{dV} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Simplificando fica:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{Ah}}{dt} = & \left[\frac{\partial(v_z C_{Ah}\varepsilon_l)}{dz} + \frac{1}{r} \frac{\partial(v_r C_{Ah}r\varepsilon_l)}{dr} + \frac{1}{r} \frac{\partial(v_\alpha C_{Ah}\varepsilon_l)}{d\alpha} - \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{Ah}\varepsilon_l \frac{\partial C_{Ah}}{\partial z} \right] - \right. \\ & \left. \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{Ah}r\varepsilon_l \frac{\partial C_{Ah}}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[D_{Ah}\varepsilon_l \frac{\partial C_{Ah}}{\partial \alpha} \right] \right] - (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + \\ & k_5)C_{Ah} \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde C é a concentração do respectivo pseudocomponente, k é a constante de velocidade cinética e D é o coeficiente de difusão, que pode ser expresso como:

$$D = \frac{\mu}{\rho} \quad (3.4)$$

uma vez que

$$Sc = \frac{\text{difusividade do momentum}}{\text{difusividade da massa}} = \frac{\mu/\rho}{D} \approx 1 \quad (3.5)$$

onde Sc é o número de Schmidt.

- Balanço de massa do pseudocomponente Nh:

$$\begin{aligned}
 m_{Nh}|_{dt+t} = m_{Nh}|_t + [& v_z C_{Nh} (rdadr) \varepsilon_l |_z - D_{Nh} (rdadr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Nh}}{\partial z} |_z + \\
 v_r C_{Nh} (rdadz) \varepsilon_l |_r - & D_{Nh} (rdadz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Nh}}{\partial r} |_r + v_\alpha C_{Nh} (drdz) \varepsilon_l |_\alpha - \\
 D_{Nh} (drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Nh}}{\partial S} |_\alpha + & k_1 C_{Ah} - (k_6 + k_7) C_{Nh} dV \varepsilon_l] dt - \\
 [v_z C_{Nh} (rdadr) \varepsilon_l |_{z+dz} - & D_{Nh} (rdadr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Nh}}{\partial z} |_{z+dz} + \\
 v_r C_{Nh} (rdadz) \varepsilon_l |_{r+dr} - & D_{Nh} (rdadz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Nh}}{\partial r} |_{r+dr} + \\
 v_\alpha C_{Nh} (drdz) \varepsilon_l |_{\alpha+d\alpha} - & D_{Nh} (drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Nh}}{\partial S} |_{\alpha+d\alpha}] dt
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

Dividindo por dV , $dV = rdadr dz$:

$$\begin{aligned}
 \frac{C_{Nh} V |_{dt+t} - C_{Nh} V |_t}{dt dV} = & \left[\frac{\partial [v_z C_{Nh} (rdadr) \varepsilon_l]}{rdadr dz} + \frac{\partial [v_r C_{Nh} (rdadz) \varepsilon_l]}{rdadr dz} + \right. \\
 \frac{\partial [v_\alpha C_{Nh} (drdz) \varepsilon_l]}{rdadr dz} - & \frac{\partial [D_{Nh} (rdadr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Nh}}{\partial z}]}{rdadr dz} - \frac{\partial [D_{Nh} (rdadz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Nh}}{\partial r}]}{rdadr dz} - \\
 \left. \frac{\partial [D_{Nh} (drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Nh}}{\partial S}]}{rdadr dz} \right] - & \left[- \frac{k_1 C_{Ah} - (k_6 + k_7) C_{Nh} dV \varepsilon_l}{dV} \right]
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

Simplificando fica:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{Nh}}{dt} = & \left[\frac{\partial (v_z C_{Nh} \varepsilon_l)}{dz} + \frac{1}{r} \frac{\partial (v_r C_{Nh} r \varepsilon_l)}{dr} + \frac{1}{r} \frac{\partial (v_\alpha C_{Nh} \varepsilon_l)}{d\alpha} - \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{Nh} \varepsilon_l \frac{\partial C_{Nh}}{\partial z} \right] - \right. \\
 \left. \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{Nh} r \varepsilon_l \frac{\partial C_{Nh}}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[D_{Nh} \varepsilon_l \frac{\partial C_{Nh}}{\partial \alpha} \right] \right] - & [-k_1 C_{Ah} - (k_6 + k_7) C_{Nh}]
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

- Balanço de massa do pseudocomponente Ph:

$$\begin{aligned}
 m_{Ph}|_{dt+t} &= m_{Ph}|_t + [v_z C_{Ph}(rdadr) \varepsilon_l|_z - D_{Ph}(rdadr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ph}}{\partial z} |_z + \\
 v_r C_{Ph}(rdadz) \varepsilon_l|_r - D_{Ph}(rdadz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ph}}{\partial r} |_r + v_\alpha C_{Ph}(drdz) \varepsilon_l|_\alpha - \\
 D_{Ph}(drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ph}}{\partial S} |_\alpha + k_3 C_{Ah} - k_8 C_{Ph} dV \varepsilon_l] dt - \\
 [v_z C_{Ph}(rdadr) \varepsilon_l|_{z+dz} - D_{Ph}(rdadr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ph}}{\partial z} |_{z+dz} + \\
 v_r C_{Ph}(rdadz) \varepsilon_l|_{r+dr} - D_{Ph}(rdadz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ph}}{\partial r} |_{r+dr} + \\
 v_\alpha C_{Ph}(drdz) \varepsilon_l|_{\alpha+d\alpha} - D_{Ph}(drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ph}}{\partial S} |_{\alpha+d\alpha}] dt
 \end{aligned} \tag{3.9}$$

Dividindo por dV , $dV = rdadr dz$:

$$\begin{aligned}
 \frac{C_{Ph}V|_{dt+t} - C_{Ph}V|_t}{dt dV} &= \left[\frac{\partial [v_z C_{Ph}(rdadr) \varepsilon_l]}{rdadr dz} + \frac{\partial [v_r C_{Ph}(rdadz) \varepsilon_l]}{rdadr dz} + \right. \\
 \frac{\partial [v_\alpha C_{Ph}(drdz) \varepsilon_l]}{rdadr dz} - \frac{\partial [D_{Ph}(rdadr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ph}}{\partial z}]}{rdadr dz} - \frac{\partial [D_{Ph}(rdadz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ph}}{\partial r}]}{rdadr dz} - \\
 \left. \frac{\partial [D_{Ph}(drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ph}}{\partial S}]}{rdadr dz} \right] - \left[- \frac{k_3 C_{Ah} - k_8 C_{Ph} dV \varepsilon_l}{dV} \right]
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

Simplificando fica:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{Ph}}{dt} &= \left[\frac{\partial (v_z C_{Ph} \varepsilon_l)}{dz} + \frac{1}{r} \frac{\partial (v_r C_{Ph} r \varepsilon_l)}{dr} + \frac{1}{r} \frac{\partial (v_\alpha C_{Ph} \varepsilon_l)}{d\alpha} - \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{Ph} \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ph}}{\partial z} \right] - \right. \\
 \left. \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{Ph} r \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ph}}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[D_{Ph} \varepsilon_l \frac{\partial C_{Ph}}{\partial \alpha} \right] \right] - [-k_3 C_{Ah} - k_8 C_{Ph}]
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

- Balanço de massa do pseudocomponente Al:

$$\begin{aligned}
 m_{Al}|_{dt+t} = m_{Al}|_t + [v_z C_{Al}(rdadr) \varepsilon_l|_z - D_{Al}(rdadr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Al}}{\partial z}|_z + \\
 v_r C_{Al}(rdadz) \varepsilon_l|_r - D_{Al}(rdadz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Al}}{\partial r}|_r + v_\alpha C_{Al}(drdz) \varepsilon_l|_\alpha - \\
 D_{Al}(drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Al}}{\partial S}|_\alpha + 2 \times k_2 C_{Ah} - k_9 C_{Al} dV \varepsilon_l] dt - \\
 [v_z C_{Al}(rdadr) \varepsilon_l|_{z+dz} - D_{Al}(rdadr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Al}}{\partial z}|_{z+dz} + \\
 v_r C_{Al}(rdadz) \varepsilon_l|_{r+dr} - D_{Al}(rdadz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Al}}{\partial r}|_{r+dr} + \\
 v_\alpha C_{Al}(drdz) \varepsilon_l|_{\alpha+d\alpha} - D_{Al}(drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Al}}{\partial S}|_{\alpha+d\alpha}] dt
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Dividindo por dV , $dV = rdadrz$:

$$\begin{aligned}
 \frac{C_{Al}V|_{dt+t} - C_{Al}V|_t}{dt dV} = \left[\frac{\partial[v_z C_{Al}(rdadr) \varepsilon_l]}{rdadrz} + \frac{\partial[v_r C_{Al}(rdadz) \varepsilon_l]}{rdadrz} + \right. \\
 \left. \frac{\partial[v_\alpha C_{Al}(drdz) \varepsilon_l]}{rdadrz} - \frac{\partial[D_{Al}(rdadr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Al}}{\partial z}]}{rdadrz} - \frac{\partial[D_{Al}(rdadz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Al}}{\partial r}]}{rdadrz} - \right. \\
 \left. \frac{\partial[D_{Al}(drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Al}}{\partial S}]}{rdadrz} \right] - \left[-\frac{2 \times k_2 C_{Ah} - k_9 C_{Al} dV \varepsilon_l}{dV} \right]
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Simplificando fica:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{Al}}{dt} = \left[\frac{\partial(v_z C_{Al} \varepsilon_l)}{dz} + \frac{1}{r} \frac{\partial(v_r C_{Al} r \varepsilon_l)}{dr} + \frac{1}{r} \frac{\partial(v_\alpha C_{Al} \varepsilon_l)}{d\alpha} - \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{Al} \varepsilon_l \frac{\partial C_{Al}}{\partial z} \right] - \right. \\
 \left. \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{Al} r \varepsilon_l \frac{\partial C_{Al}}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[D_{Al} \varepsilon_l \frac{\partial C_{Al}}{\partial \alpha} \right] \right] - [-2 \times k_2 C_{Ah} - k_9 C_{Al}]
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

- Balanço de massa do pseudocomponente NI:

$$\begin{aligned}
 m_{NI}|_{dt+t} &= m_{NI}|_t + [v_z C_{NI}(rdadr)\varepsilon_l|_z - D_{NI}(rdadr)\varepsilon_l \frac{\partial C_{NI}}{\partial z}|_z + \\
 v_r C_{NI}(rdadz)\varepsilon_l|_r - D_{NI}(rdadz)\varepsilon_l \frac{\partial C_{NI}}{\partial r}|_r + v_\alpha C_{NI}(drdz)\varepsilon_l|_\alpha - \\
 D_{NI}(drdz)\varepsilon_l \frac{\partial C_{NI}}{\partial S}|_\alpha + 2 \times k_5 C_{Ah} + k_9 C_{Al} + 2 \times k_6 C_{Nh} - \\
 k_{10} C_{NI} dV \varepsilon_l] dt - [v_z C_{NI}(rdadr)\varepsilon_l|_{z+dz} - D_{NI}(rdadr)\varepsilon_l \frac{\partial C_{NI}}{\partial z}|_{z+dz} + \\
 v_r C_{NI}(rdadz)\varepsilon_l|_{r+dr} - D_{NI}(rdadz)\varepsilon_l \frac{\partial C_{NI}}{\partial r}|_{r+dr} + \\
 v_\alpha C_{NI}(drdz)\varepsilon_l|_{\alpha+d\alpha} - D_{NI}(drdz)\varepsilon_l \frac{\partial C_{NI}}{\partial S}|_{\alpha+d\alpha}] dt
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

Dividindo por dV , $dV = rdadr dz$:

$$\begin{aligned}
 \frac{C_{NI}V|_{dt+t} - C_{NI}V|_t}{dt dV} &= \left[\frac{\partial[v_z C_{NI}(rdadr)\varepsilon_l]}{rdadr dz} + \frac{\partial[v_r C_{NI}(rdadz)\varepsilon_l]}{rdadr dz} + \right. \\
 \frac{\partial[v_\alpha C_{NI}(drdz)\varepsilon_l]}{rdadr dz} - \frac{\partial[D_{NI}(rdadr)\varepsilon_l \frac{\partial C_{NI}}{\partial z}]}{rdadr dz} - \frac{\partial[D_{NI}(rdadz)\varepsilon_l \frac{\partial C_{NI}}{\partial r}]}{rdadr dz} - \\
 \left. \frac{\partial[D_{NI}(drdz)\varepsilon_l \frac{\partial C_{NI}}{\partial S}]}{rdadr dz} \right] - \left[-\frac{2 \times k_5 C_{Ah} + k_9 C_{Al} + 2 \times k_6 C_{Nh} - k_{10} C_{NI} dV \varepsilon_l}{dV} \right]
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

Simplificando fica:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{NI}}{dt} &= \left[\frac{\partial(v_z C_{NI} \varepsilon_l)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(v_r C_{NI} r \varepsilon_l)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(v_\alpha C_{NI} \varepsilon_l)}{\partial \alpha} - \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{NI} \varepsilon_l \frac{\partial C_{NI}}{\partial z} \right] - \right. \\
 \left. \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{NI} r \varepsilon_l \frac{\partial C_{NI}}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[D_{NI} \varepsilon_l \frac{\partial C_{NI}}{\partial \alpha} \right] \right] - [-2 \times k_5 C_{Ah} + k_9 C_{Al} + 2 \times \\
 k_6 C_{Nh} - k_{10} C_{NI}]
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

- Balanço de massa do pseudocomponente Pl:

$$\begin{aligned}
 m_{Pl}|_{dt+t} = m_{Pl}|_t + [v_z C_{Pl}(rdadr) \varepsilon_l|_z - D_{Pl}(rdadr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Pl}}{\partial z}|_z + \\
 v_r C_{Pl}(rdadz) \varepsilon_l|_r - D_{Pl}(rdadz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Pl}}{\partial r}|_r + v_\alpha C_{Pl}(drdz) \varepsilon_l|_\alpha - \\
 D_{Pl}(drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Pl}}{\partial S}|_\alpha + 2 \times k_4 C_{Ah} + 2 \times k_7 C_{Nh} + k_{10} C_{Nl} + 2 \times \\
 k_8 C_{Ph} dV \varepsilon_l] dt - [v_z C_{Pl}(rdadr) \varepsilon_l|_{z+dz} - D_{Pl}(rdadr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Pl}}{\partial z}|_{z+dz} + \\
 v_r C_{Pl}(rdadz) \varepsilon_l|_{r+dr} - D_{Pl}(rdadz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Pl}}{\partial r}|_{r+dr} + \\
 v_\alpha C_{Pl}(drdz) \varepsilon_l|_{\alpha+d\alpha} - D_{Pl}(drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Pl}}{\partial S}|_{\alpha+d\alpha}] dt
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

Dividindo por dV , $dV = rdadrz$:

$$\begin{aligned}
 \frac{C_{Pl}V|_{dt+t} - C_{Pl}V|_t}{dt dV} = \left[\frac{\partial[v_z C_{Pl}(rdadr) \varepsilon_l]}{rdadrz} + \frac{\partial[v_r C_{Pl}(rdadz) \varepsilon_l]}{rdadrz} + \right. \\
 \left. \frac{\partial[v_\alpha C_{Pl}(drdz) \varepsilon_l]}{rdadrz} - \frac{\partial[D_{Pl}(rdadr) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Pl}}{\partial z}]}{rdadrz} - \frac{\partial[D_{Pl}(rdadz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Pl}}{\partial r}]}{rdadrz} - \right. \\
 \left. \frac{\partial[D_{Pl}(drdz) \varepsilon_l \frac{\partial C_{Pl}}{\partial S}]}{rdadrz} \right] - \left[- \frac{2 \times k_4 C_{Ah} + 2 \times k_7 C_{Nh} + k_{10} C_{Nl} + 2 \times k_8 C_{Ph} dV \varepsilon_l}{dV} \right]
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

Simplificando fica:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{Pl}}{dt} = \left[\frac{\partial(v_z C_{Pl} \varepsilon_l)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(v_r C_{Pl} r \varepsilon_l)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(v_\alpha C_{Pl} \varepsilon_l)}{\partial \alpha} - \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{Pl} \varepsilon_l \frac{\partial C_{Pl}}{\partial z} \right] - \right. \\
 \left. \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{Pl} r \varepsilon_l \frac{\partial C_{Pl}}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left[D_{Pl} \varepsilon_l \frac{\partial C_{Pl}}{\partial \alpha} \right] \right] - [-2 \times k_4 C_{Ah} + 2 \times k_7 C_{Nh} + \\
 k_{10} C_{Nl} + 2 \times k_8 C_{Ph}]
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

3.2.2. Taxas de reação

Abaixo são apresentadas as taxas de reação para cada pseudocomponente presente na rede cinética (Figura 3.1). Devido à estequiometria de reação 1:2 (pesados:leves) o modelo foi ajustado às massas molares adotadas.

- Para o pseudocomponente Ah:

$$rAh = \frac{\partial C_{Ah}}{\partial t} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5)C_{Ah} \quad (3.21)$$

- Para o pseudocomponente Nh:

$$rNh = \frac{\partial C_{Nh}}{\partial t} = k_1 C_{Ah} - (k_6 + k_7)C_{Nh} \quad (3.22)$$

- Para o pseudocomponente Ph:

$$rPh = \frac{\partial C_{Ph}}{\partial t} = k_3 C_{Ah} - k_8 C_{Ph} \quad (3.23)$$

- Para o pseudocomponente Al:

$$rAl = \frac{\partial C_{Al}}{\partial t} = 2 \times k_2 C_{Ah} - k_9 C_{Al} \quad (3.24)$$

- Para o pseudocomponente Nl:

$$rNl = \frac{\partial C_{Nl}}{\partial t} = 2 \times k_5 C_{Ah} + k_9 C_{Al} + 2 \times k_6 C_{Nh} - k_{10} C_{Nl} \quad (3.25)$$

- Para o pseudocomponente Pl:

$$rPl = \frac{\partial C_{Pl}}{\partial t} = 2 \times k_4 C_{Ah} + 2 \times k_7 C_{Nh} + k_{10} C_{Nl} + 2 \times k_8 C_{Ph} \quad (3.26)$$

3.2.3. Balanço de massa para as fases

- Balanço para o líquido:

$$m_l|_{t+dt} = m_l|_t + [v_z\rho_l(\varepsilon_l r d\alpha dr)|_z + v_r\rho_l(\varepsilon_l r d\alpha dz)|_r + v_\alpha\rho_l(\varepsilon_l dr dz)|_\alpha + \tau adV] dt - [v_z\rho_l(\varepsilon_l r d\alpha dr)|_{z+dz} + v_r\rho_l(\varepsilon_l r d\alpha dz)|_{r+dr} + v_\alpha\rho_l(\varepsilon_l dr dz)|_{\alpha+d\alpha}] dt \quad (3.27)$$

onde:

$$a = \frac{\text{m}^2 \text{ de área interfacial gás-líquido}}{\text{m}^3 \text{ de fluido gás-líquido}} \quad (3.28)$$

$$\tau = \frac{\text{massa do gás para o líquido}}{\text{m}^2 \text{ de área interfacial gás-líquido} \times \text{segundo}} \quad (3.29)$$

$$\tau adV = \frac{\text{massa do gás para o líquido}}{\text{segundo}} \quad (3.30)$$

Dividindo a Equação (3.27) por dV , $dV = rd\alpha dr dz$:

$$\frac{\rho_l \varepsilon_l dV}{dt dV} = \left[\frac{\partial[v_z \rho_l \varepsilon_l r d\alpha dr]}{rd\alpha dr dz} + \frac{\partial[v_r \rho_l \varepsilon_l r d\alpha dz]}{rd\alpha dr dz} + \frac{\partial[v_\alpha \rho_l \varepsilon_l dr dz]}{rd\alpha dr dz} \right] - \left[\frac{\tau adV}{dV} \right] \quad (3.31)$$

Simplificando para o líquido:

$$\frac{\rho_l \varepsilon_l}{dt} = \left[\frac{\partial(v_{z,l} \rho_l \varepsilon_l)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (v_{r,l} \rho_l \varepsilon_l r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \alpha} (v_{\alpha,l} \rho_l \varepsilon_l) \right] - (a\tau) \quad (3.32)$$

Simplificando para o gás:

$$\frac{\rho_g \varepsilon_g}{dt} = \frac{\partial(v_{z,g} \rho_g \varepsilon_g)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (v_{r,g} \rho_g \varepsilon_g r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \alpha} (v_{\alpha,g} \rho_g \varepsilon_g) - [-a\tau] \quad (3.33)$$

A conservação de massa implica que a soma das frações volumétricas de ambas as fases seja igual a um:

$$\varepsilon_l + \varepsilon_g = 1 \quad (3.34)$$

3.3. Balanço de Momentum

No reator de coluna de bolhas, a modelagem deve ser descrita em coordenadas cilíndricas, sendo que as tensões que atuam em um volume de controle cilíndrico estão ilustradas na Figura 3.2.

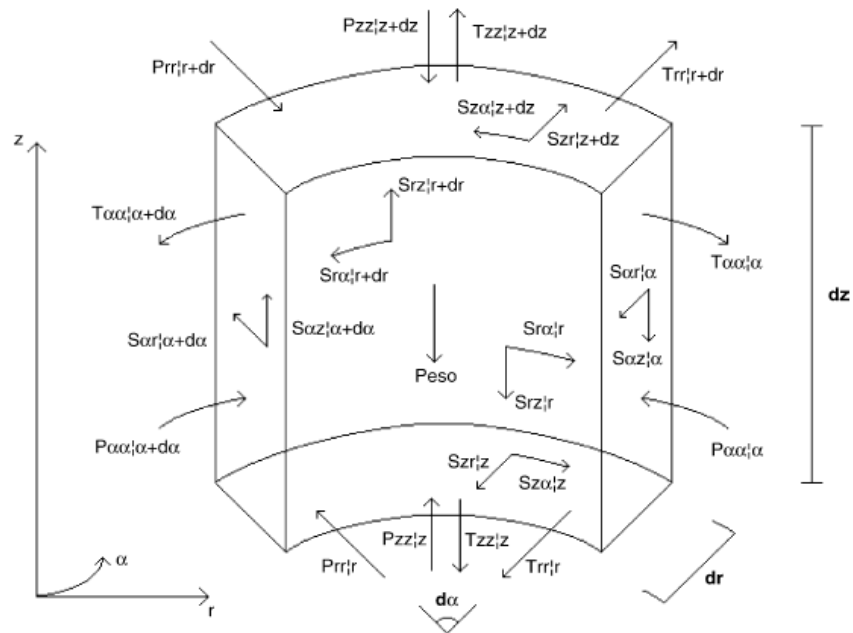


Figura 3.2: Volume de controle para coordenadas cilíndricas.
Fonte: Matos, 2005

A lei de conservação de momentum para o volume de controle pode ser expressa a partir da segunda lei de Newton, que pode ser considerada a definição do conceito de força na mecânica e é dada por:

$$\vec{F} = m \cdot \vec{a} \quad (3.35)$$

Sendo que,

$$\vec{a} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \quad (3.36)$$

Logo,

$$\vec{F} = m \cdot \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \quad (3.37)$$

Multiplicando a Equação (3.37) por dt tem-se

$$\vec{F} \cdot dt = m \cdot d\vec{v} \quad (3.38)$$

A Equação (3.38) representa o teorema no momentum, o qual é fundamental para o estudo do tempo de residência em reatores do tipo borbulhante.

Supondo que a força \vec{F} atua numa direção x , integra-se a Equação (3.38) e obtém-se:

$$\int_{t_1}^{t_2} \vec{F}_x \cdot dt = \int_{v_{t1}}^{v_{t2}} m \cdot d\vec{v}_x \quad (3.39)$$

$$\vec{F}_x \cdot \Delta t = m \cdot (v_{xt2} - v_{xt1}) \quad (3.40)$$

Com $\Delta t = (t_2 - t_1)$ e \vec{F}_x e m constantes, deduz-se que:

$$\vec{F} \cdot dt = m \cdot d\vec{v} \quad (3.41)$$

Reescrevendo a Equação (3.41),

$$\vec{F} \cdot dt = d(m \cdot \vec{v}) \quad (3.42)$$

$$\sum \vec{F} = \frac{\partial(m \cdot \vec{v})}{\partial t} \quad (3.43)$$

onde ΣF é o somatório de forças de deformação sobre um volume de controle do fluido.

Substituindo a força \vec{F} por uma tensão tem-se:

$$\sum (\tau_T \cdot A) = \frac{\partial(m \cdot \vec{v})}{\partial t} \quad (3.44)$$

onde τ_T representa a tensão total que atua na área A. Sendo:

$$TENSÃO = \frac{FORÇA}{ÁREA} \quad (3.45)$$

Realizando a divisão da Equação (3.44) por dV , tem-se:

$$\frac{1}{dV} \cdot \sum (\tau_T \cdot A) = \frac{1}{dV} \cdot \frac{\partial(m \cdot \vec{v})}{\partial t} \quad (3.46)$$

Nestas condições pode-se determinar o balanço da força (parte esquerda da Equação (3.44)) de todas as direções representadas na Figura 3.2:

- Na direção z:

- Líquido:

$$\begin{aligned} \Sigma dF_{z,l} = & (\tau_{zz,l}|_{z+dz} - \tau_{zz,l}|_z) \varepsilon_l r d\alpha dr + (S_{\alpha z,l}|_{\alpha+d\alpha} - \\ & S_{\alpha z,l}|_{\alpha}) \varepsilon_l dr dz + (S_{rz,l}|_{r+dr} r|_{r+dr} - S_{rz,l}|_r r|_r) \varepsilon_l d\alpha dz + \\ & (-P_{zz,l}|_{z+dz} + P_{zz,l}|_z) \varepsilon_l r d\alpha dr + \rho r d\alpha dr dz g_{z,l} \end{aligned} \quad (3.47)$$

- Gás:

$$\begin{aligned} \Sigma dF_{z,g} = & (\tau_{zz,g}|_{z+dz} - \tau_{zz,g}|_z) \varepsilon_g r d\alpha dr + (S_{\alpha z,g}|_{\alpha+d\alpha} - \\ & S_{\alpha z,g}|_\alpha) \varepsilon_g dr dz + (S_{rz,g}|_{r+dr} r|_{r+dr} - S_{rz,g}|_r r|_r) \varepsilon_g d\alpha dz + \\ & (-P_{zz,g}|_{z+dz} + P_{zz,g}|_z) \varepsilon_g r d\alpha dr + \rho d\alpha dr dz g_{z,g} \end{aligned} \quad (3.48)$$

- Na direção r:

- Líquido:

$$\begin{aligned} \Sigma dF_{r,l} = & (\tau_{rr,l}|_{r+dr} - \tau_{rr,l}|_r r|_r) \varepsilon_l d\alpha dz + (S_{\alpha,l}|_{\alpha+d\alpha} - \\ & S_{\alpha,r,l}|_\alpha) \varepsilon_l dr dz + (S_{zr,l}|_{z+dz} - S_{zr,l}|_z) \varepsilon_l r d\alpha dr + (-P_{rr,l}|_{r+dr} r|_{r+dr} + \\ & P_{rr,l}|_r r|_r) \varepsilon_l d\alpha dz + \rho d\alpha dr dz g_{r,l} \end{aligned} \quad (3.49)$$

-Gás:

$$\begin{aligned} \Sigma dF_{r,g} = & (\tau_{rr,g}|_{r+dr} - \tau_{rr,g}|_r r|_r) \varepsilon_g d\alpha dz + (S_{\alpha,g}|_{\alpha+d\alpha} - \\ & S_{\alpha,r,g}|_\alpha) \varepsilon_g dr dz + (S_{zr,g}|_{z+dz} - S_{zr,g}|_z) \varepsilon_g r d\alpha dr + \\ & (-P_{rr,g}|_{r+dr} r|_{r+dr} + P_{rr,g}|_r r|_r) \varepsilon_g d\alpha dz + \rho d\alpha dr dz g_{r,g} \end{aligned} \quad (3.50)$$

- Na direção α :

- Líquido:

$$\begin{aligned} \Sigma dF_{\alpha,l} = & (\tau_{\alpha\alpha,l}|_{\alpha+d\alpha} - \tau_{\alpha\alpha,l}|_\alpha) \varepsilon_l dr dz + (S_{z\alpha,l}|_{z+dz} - \\ & S_{z\alpha,l}|_z) \varepsilon_l r d\alpha dr + (r S_{r\alpha,l}|_{r+dr} - r S_{r\alpha,l}|_r) \varepsilon_l d\alpha dr + (-P_{\alpha\alpha,l}|_{\alpha+d\alpha} + \\ & P_{\alpha\alpha,l}|_\alpha) \varepsilon_l dr dz + \rho d\alpha dr dz g_{\alpha,l} \end{aligned} \quad (3.51)$$

- Gás:

$$\begin{aligned} \Sigma dF_{\alpha,g} = & (\tau_{\alpha\alpha,g}|_{\alpha+d\alpha} - \tau_{\alpha\alpha,g}|_\alpha) \varepsilon_g dr dz + (S_{z\alpha,g}|_{z+dz} - \\ & S_{z\alpha,g}|_z) \varepsilon_g r d\alpha dr + (r S_{r\alpha,g}|_{r+dr} - r S_{r\alpha,g}|_r) \varepsilon_g d\alpha dr + (-P_{\alpha\alpha,g}|_{\alpha+d\alpha} + \\ & P_{\alpha\alpha,g}|_\alpha) \varepsilon_g dr dz + \rho d\alpha dr dz g_{\alpha,g} \end{aligned} \quad (3.52)$$

onde τ , S , P , ρ e g representam, respetivamente, a tensão, superfície, pressão, densidade e a aceleração da gravidade de uma certa direção.

Somente $g_{z,g}$ e $g_{z,l}$ é que são as acelerações de gravidade válidas, mesmo sendo negativas, as outras são dadas como zero.

Em seguida demonstra-se o lado direito da Equação (3.44):

- Na direção z:

- Líquido:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(m.v_z)}{\partial t} \Big|_l &= [\rho_l v_z \varepsilon_l r d\alpha dr]_{z+dz} + \rho_l v_r \varepsilon_l r d\alpha dz \Big|_{r+dr} + \\ &\rho_l v_\alpha \varepsilon_l dr dz \Big|_{\alpha+d\alpha} \Big|_l v_{z,l} \Big|_{z+dz} - [\rho_l v_z \varepsilon_l r d\alpha dr]_z + \\ &\rho_l v_r \varepsilon_l r d\alpha dz \Big|_r + \rho_l v_\alpha \varepsilon_l dr dz \Big|_\alpha \Big|_l v_{z,l} \Big|_z \end{aligned} \quad (3.53)$$

Dividindo pelo volume diferencial:

$$\frac{1}{dV} \frac{\partial(m.v_z)}{\partial t} \Big|_l = \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_z^2)_l}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l r v_r v_z)_l}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_\alpha^2)_l}{\partial \alpha} \quad (3.54)$$

- Gás:

$$\frac{1}{dV} \frac{\partial(m.v_z)}{\partial t} \Big|_g = \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g v_z^2)_g}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g r v_r v_z)_g}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g v_\alpha^2)_g}{\partial \alpha} \quad (3.55)$$

- Na direção r:

- Líquido:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(m.v_r)}{\partial t} \Big|_l &= [\rho_l v_z \varepsilon_l r d\alpha dr]_{z+dz} + \rho_l v_r \varepsilon_l r d\alpha dz \Big|_{r+dr} + \\ &\rho_l v_\alpha \varepsilon_l dr dz \Big|_{\alpha+d\alpha} \Big|_l v_{r,l} \Big|_{r+dr} - [\rho_l v_z \varepsilon_l r d\alpha dr]_z + \rho_l v_r \varepsilon_l r d\alpha dz \Big|_r + \\ &\rho_l v_\alpha \varepsilon_l dr dz \Big|_\alpha \Big|_l v_{r,l} \Big|_r \end{aligned} \quad (3.56)$$

Dividindo pelo volume diferencial:

$$\frac{1}{dV} \frac{\partial(m.v_r)}{\partial t} \Big|_l = \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_z v_r)_l}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l r v_r^2)_l}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_\alpha^2)_l}{\partial \alpha} \quad (3.57)$$

- Gás:

$$\frac{1}{dV} \frac{\partial(m.v_r)}{\partial t} \Big|_g = \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g v_z v_r)_g}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g r v_r^2)_g}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g v_\alpha^2)_g}{\partial \alpha} \quad (3.58)$$

- Na direção α :

- Líquido:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(m.v_\alpha)}{\partial t} \Big|_l &= [\rho_l v_z \varepsilon_l r d\alpha dr]_{z+dz} + \\ &\rho_l v_r \varepsilon_l r d\alpha dz \Big|_{r+dr} + \rho_l v_\alpha \varepsilon_l dr dz \Big|_{\alpha+d\alpha}]_l v_{\alpha,l} \Big|_{\alpha+d\alpha} - [\rho_l v_z \varepsilon_l r d\alpha dr]_z + \\ &\rho_l v_r \varepsilon_l r d\alpha dz \Big|_r + \rho_l v_\alpha \varepsilon_l dr dz \Big|_\alpha]_l v_{\alpha,l} \Big|_\alpha \end{aligned} \quad (3.59)$$

Dividindo pelo volume diferencial:

$$\frac{1}{dV} \frac{\partial(m.v_\alpha)}{\partial t} \Big|_l = \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_z v_\alpha)_l}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l r v_\alpha v_r)_l}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_\alpha^2)_l}{\partial \alpha} \quad (3.60)$$

- Gás:

$$\frac{1}{dV} \frac{\partial(m.v_\alpha)}{\partial t} \Big|_g = \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g v_z v_\alpha)_g}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g r v_\alpha v_r)_l}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_\alpha^2)_g}{\partial \alpha} \quad (3.61)$$

onde ε_l e ε_g , ρ_l e ρ_g é o hold up, a densidade do líquido e do gás assim respectivamente, e v é a velocidade em uma dada direção (α, r, z).

Pode-se agora utilizar a Equação (3.45), a qual dará as equações de momentum em um sistema bifásico.

- Na direção z :

- Líquido:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_l \varepsilon_l v_z)_l}{\partial t} &= \left[2 \frac{\partial[\varepsilon_l \mu_l (\partial v_z)_l / \partial z]}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial[\varepsilon_l r \mu_l (\partial v_z)_l / \partial r]}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial[\varepsilon_l r \mu_l (\partial v_r)_l / \partial z]}{\partial r} + \right. \\ &\frac{1}{r} \frac{\partial[\varepsilon_l r \mu_l (\partial v_z)_l / \partial \alpha]}{\partial \alpha} + \left. \frac{\partial(\varepsilon_l P)}{\partial z} + \varepsilon_l \rho_l g_z + C_D \right] - \left[\frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_z^2)_l}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l r v_r v_z)_l}{\partial r} + \right. \\ &\left. \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_\alpha^2)_l}{\partial \alpha} \right] \end{aligned} \quad (3.62)$$

- Gás:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_g \varepsilon_g v_{z,g})}{\partial t} = & \left[2 \frac{\partial[\varepsilon_g \mu_g (\partial v_{z,g} / \partial z)]}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial[\varepsilon_g r \mu_g (\partial v_{z,g} / \partial r)]}{\partial r} + \right. \\ & \left. \frac{1}{r} \frac{\partial[\varepsilon_g r \mu_g (\partial v_{r,g} / \partial z)]}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial[\varepsilon_g r \mu_g (\partial v_{z,g} / \partial \alpha)]}{\partial \alpha} + \frac{\partial(\varepsilon_g P)}{\partial z} + \varepsilon_g \rho_g g_z - C_D \right] - \\ & \left[\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g v_z^2)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g r v_r v_z)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g v_\alpha^2)}{\partial \alpha} \right] \end{aligned} \quad (3.63)$$

- Na direção r:

- Líquido:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_l \varepsilon_l v_{r,l})}{\partial t} = & \left[2 \frac{\partial[\varepsilon_l r \mu_l (\partial v_{r,l} / \partial r)]}{\partial r} + \frac{\partial[\varepsilon_l \mu_l (\partial v_{z,l} / \partial r)]}{\partial z} + \frac{\partial[\varepsilon_l \mu_l (\partial v_{r,l} / \partial z)]}{\partial z} + \right. \\ & \left. \frac{\partial[\varepsilon_l r \mu_l (\partial v_{r,l} / \partial \alpha)]}{\partial \alpha} - 2 \mu_l \varepsilon_l \frac{v_{r,l}}{r^2} - \frac{\partial(\varepsilon_l P)}{\partial r} + \varepsilon_l \rho_l g_z + C_D \right] - \left[\frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_z v_r)}{\partial z} + \right. \\ & \left. \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l r v_r^2)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_\alpha^2)}{\partial \alpha} \right] \end{aligned} \quad (3.64)$$

- Gás:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_g \varepsilon_g v_{r,g})}{\partial t} = & \left[2 \frac{\partial[\varepsilon_g r \mu_g (\partial v_{r,g} / \partial r)]}{\partial r} + \frac{\partial[\varepsilon_g \mu_g (\partial v_{z,g} / \partial r)]}{\partial z} + \frac{\partial[\varepsilon_g \mu_g (\partial v_{r,g} / \partial z)]}{\partial z} + \right. \\ & \left. \frac{\partial[\varepsilon_g r \mu_g (\partial v_{r,g} / \partial \alpha)]}{\partial \alpha} - 2 \mu_g \varepsilon_g \frac{v_{r,g}}{r^2} - \frac{\partial(\varepsilon_g P)}{\partial r} + \varepsilon_g \rho_g g_z - C_D \right] - \left[\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g v_z v_r)}{\partial z} + \right. \\ & \left. \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g r v_r^2)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g v_\alpha^2)}{\partial \alpha} \right] \end{aligned} \quad (3.65)$$

- Na direção α :

- Líquido:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_l \varepsilon_l v_{\alpha,l})}{\partial t} = & \left[2 \frac{\partial[\varepsilon_l \mu_l (\partial v_{\alpha,l} / \partial \alpha)]}{\partial \alpha} + \frac{1}{r} \frac{\partial[\varepsilon_l r \mu_l (\partial v_{\alpha,l} / \partial z)]}{\partial z} + \right. \\ & \left. \frac{1}{r} \frac{\partial[\varepsilon_l r \mu_l (\partial v_{r,l} / \partial z)]}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial[\varepsilon_l r \mu_l (\partial \alpha, l / \partial r)]}{\partial r} + \frac{\partial(\varepsilon_l P)}{\partial \alpha} + \varepsilon_l \rho_l g_\alpha + C_D \right] - \\ & \left[\frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_z v_\alpha)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l r v_\alpha v_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_\alpha^2)}{\partial \alpha} \right] \end{aligned} \quad (3.66)$$

- Gás:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_g \varepsilon_g v_{\alpha,g})}{\partial t} = & \left[2 \frac{\partial[\varepsilon_g \mu_g (\partial v_{\alpha,g} / \partial \alpha)]}{\partial \alpha} + \frac{1}{r} \frac{\partial[\varepsilon_g r \mu_g (\partial v_{\alpha,g} / \partial z)]}{\partial z} + \right. \\ & \left. \frac{1}{r} \frac{\partial[\varepsilon_g r \mu_g (\partial v_{r,g} / \partial z)]}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial[\varepsilon_g r \mu_g (\partial \alpha / \partial r)]}{\partial r} + \frac{\partial(\varepsilon_g P)}{\partial \alpha} + \varepsilon_l \rho_g g_{\alpha} - C_D \right] - \\ & \left[\frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g v_z v_{\alpha})}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_g \rho_g r v_{\alpha}^2)}{\partial \alpha} + \frac{1}{r} \frac{\partial(\varepsilon_l \rho_l v_{\alpha}^2)}{\partial \alpha} \right] \end{aligned} \quad (3.67)$$

onde C_D é o coeficiente de arraste empregado na resolução numérica e é limitado de acordo com a Equação (3.68):

$$C_D = \max(C_D^{esf}, \min(C_D^{el}, C_D^{touca})) \quad (3.68)$$

A correlação usada é a de Ishii e Zuber (1979), pois considera o formato das bolhas (Silva Júnior, 2011). Para bolhas esféricas esta correlação utiliza a seguinte equação:

$$C_D^{esf} = \frac{24}{Re_m} (1 + 0,15 Re_m^{0,687}) \quad (3.69)$$

onde o número de Reynolds da mistura Re_m e a viscosidade da mistura μ_m , são dados por:

$$Re_m = \frac{\rho_l |U_l - U_g| d_b}{\mu_m} \quad \text{onde} \quad \mu_m = \mu_l \left(1 - \frac{\alpha_g}{\alpha_{g,max}}\right)^{-2,5 \alpha_{g,max} \left(\frac{\mu_g + 0,4 \mu_l}{\mu_g + \mu_l}\right)} \quad (3.70, 3.71)$$

onde d_b é o diâmetro da bolha, μ_m é a viscosidade dinâmica da mistura, U_l e U_g são as velocidades vetoriais da fase líquida e gás, e $\alpha_{g,max}$ representa o máximo empacotamento da fase dispersa, ou seja a fração volumétrica máxima da fase do gás.

Para bolhas elipsoidais, o coeficiente de arraste é modelado pela Equação (3.72):

$$C_D^{el} = C_{D\infty} E(\alpha) \quad (3.72)$$

onde $C_{D\infty}$ é o coeficiente de arraste para as bolhas elipsoidais em sistemas com baixas concentrações de gás (Equação 3.73), e $E(\alpha)$ é a função volumétrica do gás e das viscosidades das fases gás e líquida (Equação 3.74).

$$C_{D\infty} = \frac{2}{3}\sqrt{E\ddot{o}} \quad (3.73)$$

$$E(\alpha) = \frac{(1+17.67 f(\alpha)^{6/7})}{18.67 f(\alpha)} \quad \text{com} \quad f(\alpha) = \frac{\mu_l}{\mu_m} \sqrt{1 - \alpha_g} \quad (3.74, 3.75)$$

$E\ddot{o}$ é o número de Eötvos que relaciona a força gravitacional à tensão superficial:

$$E\ddot{o} = \frac{g (\rho_l - \rho_g) d_b^2}{\sigma} \quad (3.76)$$

onde ρ_l e ρ_g são respectivamente, as massas específicas das fases líquida e gás, σ é a tensão superficial e g é a constante gravitacional.

Para escoamentos com baixa concentração da fase dispersa, ou seja, de bolhas, a Equação (3.72) se reduz a apenas:

$$C_D^{el} = \frac{2}{3}\sqrt{E\ddot{o}} \quad (3.77)$$

Para as bolhas em forma de touca, o coeficiente de arraste é dado pela Equação (3.78):

$$C_D^{touca} = \frac{8}{3} (1 - \alpha_g)^2 \quad (3.78)$$

Novamente, o valor do coeficiente de arraste é limitado pela Equação (3.68).

3.4. Turbulência

A turbulência é um fenômeno complexo, tridimensional e instável, o qual influencia diretamente as características do fluxo (Silva Júnior, 2011). Além disso, é responsável pelo aumento da taxa de transferência de massa, quantidade de movimento e calor.

Devido a complexidade dos escoamentos turbulentos, diversos pesquisadores vêm desenvolvendo ou otimizando modelos para investigação da turbulência. Entre os

modelos mais utilizados, os modelos baseados nas médias de Reynolds (RANS - *Reynolds Averaged Navier-Stokes*) se destacam devido às suas vantagens, como por exemplo, menor esforço computacional em relação a simulações numéricas diretas (DNS - *Direct Numerical Simulation*), entre outros tipos (Silva Júnior, 2011).

De modo geral, a introdução de quantidades médias e flutuações de propriedades, como por exemplo, a velocidade, nas equações instantâneas de Navier-Stokes, produzem as equações RANS (Silva Júnior, 2011). Os termos inerentes às flutuações necessitam de equações constitutivas adicionais, que são usualmente promovidas por modelos de turbulência. As equações RANS representam apenas as quantidades médias do escoamento, modelando os efeitos da turbulência.

3.4.1. Modelo de duas Equações

Os modelos de duas equações são amplamente utilizados para a determinação da turbulência da fase contínua de um escoamento, pois estes conseguem reunir uma boa descrição do fenômeno com um baixo tempo computacional. São aqueles nos quais a velocidade e a escala de comprimento são resolvidas utilizando equações separadas de transporte (Silva, 2011).

A escala de velocidade turbulenta é calculada pela energia cinética de turbulência, a qual é fornecida da solução da sua equação de transporte. A escala turbulenta de comprimento é estimada através de duas propriedades do campo turbulento, a energia cinética e sua taxa de dissipação, também determinada pela solução da sua equação de transporte.

3.4.1.1. Modelo k- ϵ

O modelo k- ϵ é um modelo de duas equações, no qual k representa a energia cinética turbulenta, que é a variação das flutuações na velocidade, e ϵ é a taxa na qual as flutuações da velocidade se dissipam (Silva, 2011). Este modelo acrescenta duas variáveis ao sistema de equações.

As viscosidades turbulentas estão em função da energia cinética (k) e da dissipação da energia turbulenta (ϵ). Uma viscosidade efetiva, composta pela viscosidade dinâmica (propriedade do fluido - λ_m) e turbulenta (propriedade do escoamento - turb)

é usada então para contabilizar os tensores viscosos turbulentos na modelagem do escoamento da fase contínua:

$$\mu = \mu_{lam.} + \mu_{turb.} \quad (3.79)$$

$$\mu_{turb.,l} = C_{\mu} \rho_l \frac{k_l^2}{\varepsilon_{diss}} \quad (3.80)$$

Através do modelo da equação zero da fase dispersa encontra-se a Equação (3.81), ela é usada porque as bolhas apesar de estarem dispersas no sistema são fluidas. A abordagem euleriana também considera, na verdade, todas as fases contínuas, do ponto de vista matemático.

$$\mu_{turb.,g} = \mu_{turb.,l} \frac{\rho_g}{\rho_l} R_p^2 \quad (3.81)$$

R_p é a razão entre as flutuações das velocidades do gás e do líquido no meio turbulento e C_{μ} é constante do modelo.

Dois equações de transporte (a equação de transporte é representada pela Equação (3.82)) são adicionadas ao sistema de equações, uma para a energia cinética turbulenta (k) e outra para a dissipação (ε). A viscosidade turbulenta é dada pela Equação (3.80) em função de uma constante, da energia cinética turbulenta e pela dissipação, sendo as duas últimas obtidas diretamente das equações de transporte (Equação (3.84 e 3.87), respetivamente).

Segue-se a equação de transporte:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_n \alpha_n) + \nabla (\rho_n \alpha_n u_n) = 0 \quad (3.82)$$

em que n representa uma fase genérica, e α é dado por:

$$\alpha_n = \frac{V_n}{\sum_i^{n_f} V_n} \quad (3.83)$$

onde V_n é o volume ocupado na fase n e n_f representa o número de fases do sistema.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_l \alpha_l k_l) + \nabla(\rho_l \alpha_l k_l u_l) = \nabla \cdot \left[\alpha_l \left(\mu_l + \frac{\mu_{turb,l}}{\sigma_k} \right) \nabla k_l \right] + \alpha_l (G_l^k - \rho_l \varepsilon_l) + S_l^k \quad (3.84)$$

onde σ_k é constante, S^k representa possíveis fontes de geração de n e G^k representa a produção de energia cinética turbulenta, sendo esta modelada pela Equação (3.85)

$$G_l^k = \mu_{turb,l} \sqrt{2S_l S_l} \quad (3.85)$$

onde S é o tensor de cisalhamento (Equação (3.86)):

$$S_l = \frac{1}{2} (\nabla u_l + (\nabla u_l)^T) \quad (3.86)$$

A dissipação da energia cinética turbulenta é modelada conforme a Equação (3.87):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_l \alpha_l \varepsilon_l) + \nabla(\rho_l \alpha_l \varepsilon_l u_l) = \nabla \cdot \left[\alpha_l \left(\mu_l + \frac{\mu_{turb,l}}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon_l \right] + \alpha_l \frac{\varepsilon_l}{k_l} (C_{1e} G_l^k - C_{2e} \rho_l \varepsilon_l) + S_l^\varepsilon \quad (3.87)$$

onde σ_ε e C_{2e} são constantes, S^ε representa possíveis fontes de dissipação de n , C_{1e} é uma função de produção de turbulência, sendo modelada conforme a Equação (3.88)

$$C_{1e} = 1.42 - f_\eta \quad (3.88)$$

onde,

$$f_\eta = \frac{\eta \left(1 - \frac{\eta}{4.38} \right)}{1 + 0.012 \eta^3} \quad (3.89)$$

com,

$$\eta = \sqrt{\frac{G_l^k}{\rho_l \varepsilon_l C_\mu}} \quad (3.90)$$

A tabela seguinte contém os valores das constantes que são utilizadas pelo modelo de turbulência k-ε padrão no CFD.

Tabela 3.1: Constantes do modelo de turbulência k-ε padrão.

C_μ	C_{2e}	σ_k	σ_ε
0,09	1,92	1	1,3

Fonte: Ansys (2010).

3.5. Métodos Numéricos de Solução

O *software* CFX soluciona o campo do escoamento, isto é, o valor das propriedades do escoamento variando no espaço com o tempo (sendo a variação temporal desprezada para casos de estado estacionário). Os valores das variáveis podem ser encontrados nos nós das malhas (pontos centrais) (Figura 3.3), no entanto, é necessário conhecer os valores onde ocorre a integração, isto é nos pontos localizados nas faces, desde que os balanços são feitos com base nos escoamentos que atravessam estas faces dos elementos. O CFX usa essas funções de forma (*shape functions*), as quais são provenientes da técnica de elementos finitos para avaliar como as variáveis do escoamento variam dentro do elemento (Ansys, 2010).

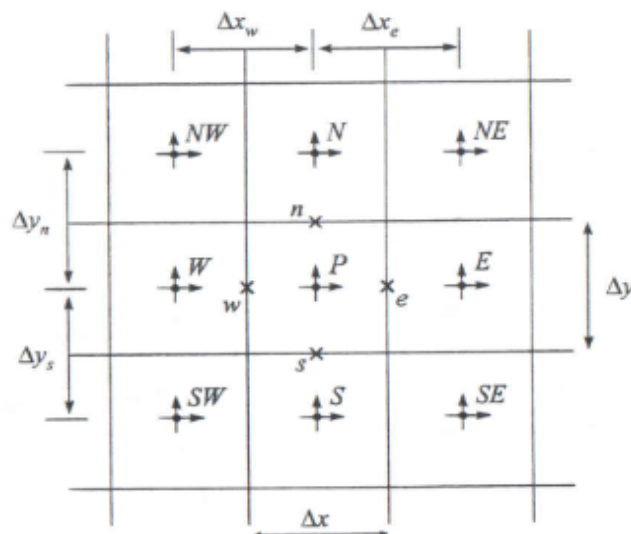


Figura 3.3: Arranjo co-localizado de variáveis
Fonte: Maliska, 2012

O valor da propriedade genérica de transporte Φ no volume de controle, é dado pelo somatório do produto $N_i \cdot \Phi_i$, que é a da multiplicação a função de forma no nó i , pelo valor da propriedades Φ no nó i . Para um elemento tetraédrico (Figura 3.4), o somatório é dado por quatro termos (quatro vértices do elemento) (Ansys, 2010).

A função de forma é linear no CFX, sendo chamada de tri-linear, escrita em coordenadas paramétricas (s,t,u) . Deste modelo de função de forma tem-se: somatório de todas as funções de forma deve ser igual a 1 (Ansys, 2010).

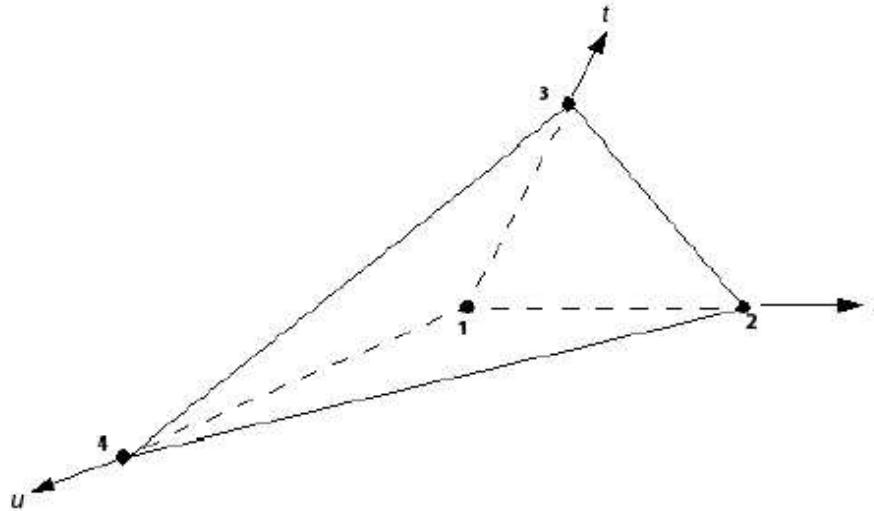


Figura 3.4: Elemento tetraédrico
Fonte: Ansys (2010)

3.6.Método SIMPLEC

O método de SIMPLEC (*Semi IMPLICIT Linked Equations Consistente*) é um outro método que visa a determinação de um campo de pressões que, quando inserido nas equações do movimento, origine um campo de velocidades que satisfaça a equação da conservação da massa. O fato da densidade não variar com a pressão introduz uma grande dificuldade para tratar o acoplamento entre a pressão e a velocidade, causando problemas para a solução de sistema de equações. A formulação é designada por incompressível, o caso em que a densidade não é função da pressão nem da temperatura é um caso particular (Maliska,2012).

Quando se está a resolver numericamente uma única equação diferencial, a incógnita é localizada no centro do volume de controle. Quando se está a tratar com mais de uma equação, deve-se decidir se todas as variáveis serão localizadas conjuntamente no centro do mesmo volume de controle, como demonstrado na Figura 3.3. Esse arranjo,

denominado co-localizado pelo fato de todas as variáveis usarem o mesmo volume de controle, é a escolha natural pela simplicidade do controle dos índices das variáveis na implementação computacional (Maliska,2012). Utilizar o arranjo co-localizado significa usar um único volume de controle para realizar todas as integrações.

Quando o arranjo co-localizado é usado, todas as variáveis possuem o mesmo volume de controle para o balanço das propriedades. As velocidades no arranjo têm de ser obtidas, e o processo de obtê-las terá influência no acoplamento pressão-velocidade.

3.7. Condições de Contorno

3.7.1. Condições de Contorno para o *Hold up*

Não existe difusão através das paredes do reator devido estas serem impermeáveis, o que leva a que derivada neste local seja zero. O *hold up* da fase líquida na entrada de massa do reator é definido como a fração da área de entrada da massa por onde sai somente a fase líquida, sendo aqui os valores de *hold up* conhecidos (MATOS, 2001). Adota-se o uso de derivada zero para o comportamento do *hold up* na superfície livre.

$$\frac{\partial \varepsilon_{l,g}}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\partial \varepsilon_{l,g}}{\partial z} \Big|_{z=H} = 0 \quad (3.91)$$

$$\varepsilon_{l,g} \Big|_{z=0} = \varepsilon_{entrada} \quad (3.92)$$

onde R corresponde ao raio da entrada e saída do reator e H á altura do reator.

3.7.2. Condições de Contorno para a Velocidade Axial e Radial

A velocidade axial nas paredes do reator são nulas devido ao atrito com a superfície sólida, condição de não-deslizamento.

A velocidade da fase líquida como da fase gasosa na entrada de massa do reator é definida experimentalmente. Na superfície livre não existe movimento da fase líquida na

direção axial (direção z), enquanto na fase gasosa a velocidade é calculada de modo a satisfazer o balanço global de massa (Matos, 2001).

- Líquido:

$$\frac{\partial(v_{z,l})}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (v_{z,l}) \Big|_{r=R} = (v_{z,l}) \Big|_{r=H} = 0, \quad (3.93, 3.94, 3.95)$$

$$(v_{z,l}) \Big|_{z=0} = (v_{z,l})_{inicial}$$

- Gás:

$$\frac{\partial(v_{z,g})}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (v_{z,g}) \Big|_{r=R} = 0, \quad (v_{z,g}) \Big|_{z=0} = (v_{z,g})_{inicial} \quad (3.96, 3.97, 3.98, 3.99)$$

$$\frac{\partial(v_{z,g})}{\partial r} \Big|_{r=H} = 0$$

A velocidade radial nas paredes do reator é nula devido à superfície sólida.

A velocidade radial da fase líquida e da fase gasosa na entrada de massa do reator é definida experimentalmente, geralmente é zero (Matos, 2001). Na superfície livre adota-se o recurso da derivada zero tanto para o líquido como para o gás.

3.7.3. Condições de Contorno para a Concentração de Componentes

As paredes são impermeáveis devido à sua superfície sólida, por isso não há difusão através desta fronteira o que conduz à condição de derivada zero neste local.

A concentração de componentes da fase líquida na entrada de massa do reator é definida experimentalmente (Matos, 2001). A derivada zero é usada assim para o comportamento na superfície livre, pois não há difusão através desta fronteira

$$\frac{\partial(C)}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial(C)}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\partial(C)}{\partial z} \Big|_{z=H} = 0, \quad \partial(C) \Big|_{z=0} = C_0 \quad (3.100, 3.101)$$

onde C é a concentração.

3.7.4. Condições de Contorno de Pressão

As velocidades são determinadas em todas as fronteiras não se podendo prescrever nenhum valor para a pressão.

A derivada zero é um modo de não arbitrar valores para um determinado local. Se usar a condição de derivada zero em todas as fronteiras, determinar um valor para a pressão do volume de controle de preferência mais perto da superfície (pois assim pode ser o valor da pressão atmosférica) e calcular a pressão para os outros volumes de controle (Maliska, 2012). Assim poderá ser tudo calculado em referência ao valor arbitrado para o volume de controle escolhido.

$$\frac{\partial(P)}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial(P)}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\partial(P)}{\partial z} \Big|_{z=H} = \frac{\partial(P)}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad P_{(n,m)} = P_0 \quad (3.102, 3.103)$$

onde P é a pressão e (n,m) são as coordenadas do volume de controle.

3.7.5. Condições de Contorno para a Energia Cinética e Dissipação de Energia Cinética Turbulenta

A energia cinética do líquido na entrada de massa do reator é calculada por correlações experimentais. Na linha central é adotada a derivada zero devido ao fenômeno da simetria axial (Matos, 2001). Na superfície livre adota-se o recurso da derivada zero. Enquanto dissipação de energia cinética turbulenta na entrada de massa do reator é calculada por correlações experimentais. Na linha central é adotada a derivada zero devido ao fenômeno da simetria axial (Matos, 2001). Na superfície livre adota-se o recurso da derivada zero.

3.7.6. Condições de Contorno para o Modelo k-ε

Os valores da energia cinética turbulenta e da dissipação na entrada de massa do reator são difíceis de medir experimentalmente e por isto são aproximados pelas seguintes correlações:

$$k_{entrada} = 0.003u_{z1,in}^2 \quad (3.104)$$

$$\varepsilon_{diss,entrada} = C_u k_{entrada}^{3/2} / l_{entrada} \quad (3.105)$$

onde $l_{entrada}$ pode ser representado pelo diâmetro hidráulico.

O modelo k- ε , só é valido para altos valores de Reynolds, ou seja, nas regiões junto à parede, isso indica que se terá de utilizar as funções de parede do modelo k- ε , o qual fornece os valores da energia cinética turbulenta e da dissipação em regiões de escoamento reduzido. As funções de parede para dissipação e energia cinética podem ser calculadas considerando que a produção de energia cinética turbulenta seja igual à taxa de dissipação de energia pela turbulência (Matos, 2001). Segue-se as funções de parede:

$$\frac{(u_{z1})|_p}{\sqrt{\tau_{parede}/\rho}} = \frac{1}{k_{armam}} \ln \left[E \frac{\sqrt{\tau_{parede}/\rho}}{\mu_l/\rho_l} y \right] \quad (3.106)$$

$$k = \frac{(\sqrt{\tau_{parede}/\rho})^2}{\sqrt{C_u}} \quad (3.107)$$

$$(\varepsilon_{diss})|_p = \frac{C_u^{3/4} k^{3/2}}{k_{armam} y} \quad (3.108)$$

onde k_{armam} é a constante de Von Karmam (0.48), E é o parâmetro de rugosidade (9.0), y é a distância da parede (dr/2) e p representa a parede.

A utilização das funções de parede considera que, quando calculado o campo de velocidades, calcula-se as tensões correspondentes, então pode-se calcular os valores de k e ε por suas funções de parede.

3.8. Fator de Relaxação

O fator de relaxação é importante para um processo de convergência (Filho, 2007). O fator α apresenta a característica de acelerar o processo de convergência, permitindo até a convergência em casos de divergência.

O fator de relaxação se for maior do que um, diz-se então que o método é de sobre-relaxação, se for menor do que um diz-se que o método é de sub-relaxação.

Não existe o fator de relaxação ideal, que permita ver se o método utilizado vai convergir mais rápido ou mais lento. O fator de relaxação pode variar com o tempo a fim de reduzir o erro e facilitar a convergência (Filho, 2007).

Na resolução do modelo proposto anteriormente, cada equação discretizada por volumes finitos resulta em um sistema linear.

Considera-se uma equação discretizada na forma:

$$A_p \Phi_p = \sum A_n \Phi_n + b \quad (3.109)$$

que pode ser escrita como:

$$\Phi_p = \frac{\sum A_n \Phi_n + b}{A_p} \quad (3.110)$$

adicionando e subtraindo Φ_p^* :

$$\Phi_p = \Phi_p^* + \left(\frac{\sum A_n \Phi_n + b}{A_p} - \Phi_p^* \right) \quad (3.111)$$

Pode-se fazer com que a diferença entre o valor de uma iteração e o valor da iteração anterior seja diminuído do seguinte modo:

$$\Phi_p = \Phi_p^* + \alpha \left(\frac{\sum A_n \Phi_n + b}{A_p} - \Phi_p^* \right) \quad (3.112)$$

deste modo, o sistema deve ser escrito como:

$$\frac{A_p}{\alpha} \Phi_p = \sum A_n \Phi_n + b + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} A_p \Phi_p^* \quad (3.113)$$

Adotando um coeficiente de relaxação para uma devida situação numérica.

Capítulo 4

Metodologia

4.1. Simulação Computacional

Este trabalho de simulação foi realizado em um computador portátil ASUS X555L, 1 processador Intel core i5 de 2.40GHz com 6GB de RAM, que usa como sistema operacional Windows 8.1 de 64 bits.

Para este tipo de *hardware* existe atualmente vários *softwares* de CFD, estes seguem etapas para se poder resolver determinados problemas que podem ser impostos, geração da geometria e malha, pré-processamento, processamento de dados e pós-processamento.

Para a geração da geometria e malha numérica do reator de coluna de bolhas será utilizado o *software* ICEM CFD 14.0, esta etapa é primordial para a solução do problema. Com este *software*, pode-se representar a geometria de um projeto, tendo nela criado superfícies de contorno e as regiões de escoamento. Permitindo também realizar a subdivisão do domínio em um número finito de volumes de controle, onde as equações de balanço serão desenvolvidas numericamente.

Após a geração da malha numérica, são definidas as condições de contorno, os modelos a serem utilizados e as propriedades dos fluidos, isto é o que consiste o pré-processamento. No processamento de dados, as equações são discretizadas em todos os volumes de controle, onde estas são resolvidas iterativamente. Contudo os resultados são analisados no pós-processamento, onde é possível efetuar os cálculos numéricos, gráficos vetoriais, de contorno e superfícies como também animações para resultados dinâmicos. O ANSYS CFX 14.0[®] foi o *software* usado para todas estas etapas de pré (CFX-Pre 14.0) e pós-processamento (CFD-Post 14.0) e para o processamento de dados.

4.2. Caso de Estudo

Para a realização desta pesquisa fluidodinâmica, primeiramente realizou-se uma validação com base em dados experimentais da literatura. Esta pesquisa de sistema bifásico gás-líquido teve por base um estudo experimental de Xue et al. (2008), em que foi estudada a fluidodinâmica de uma coluna cilíndrica de 0,162m de diâmetro por 2,5m de altura.



Figura 4.1: Geometria da coluna de bolhas
Fonte: Autoria própria

Xue et al. (2008) analisaram o comportamento e as propriedades das bolhas (fração volumétrica, velocidade, a área específica, o comprimento e a frequência) em relação à velocidade superficial do gás, no qual esta é importante para as variáveis de operação, que afetam a hidrodinâmica da coluna de bolhas incluindo as propriedades das bolhas.

Para realizar uma validação com os dados de Xue et al. (2008) foi necessário realizar uma simulação computacional através do *software* ANSYS CFX 14.0[®]. Aqui é permitido analisar os pontos de fração volumétrica do gás que ocorre na coluna de bolhas.

Contudo teve de se criar primeiramente a geometria do reator de coluna de bolhas utilizando o *software* ICEM CFD 14.0. Neste *software* foram introduzidas as dimensões acima descritas e foi também criada uma malha numérica com cerca de 15.000 elementos, não se pode criar com mais elementos devido à limitação de equipamento. Os elementos desta malha são gerados automaticamente com hexaédricos na parede, que permite ajudar na convergência, devido à maior complexidade do escoamento em regiões próximas a superfícies sólidas.

O volume de cálculo da coluna de bolhas delimitado pela geometria foi discretizado por meio de uma malha híbrida (tetraédrica (núcleo) + hexaédrica (paredes)).

Após a definição da malha a ser utilizada, é necessário determinar o número de volumes de controle que serão empregues ao longo da coluna, este processo é denominado por refinamento da malha numérica e representa uma etapa bastante importante para os estudos de CFD, devido à sensibilidade das variações em função da quantidade de tetraedros contidos no volume de cálculo.

A Figura 4.2 representa a malha numérica com uma visão geral da coluna, da entrada e saída.

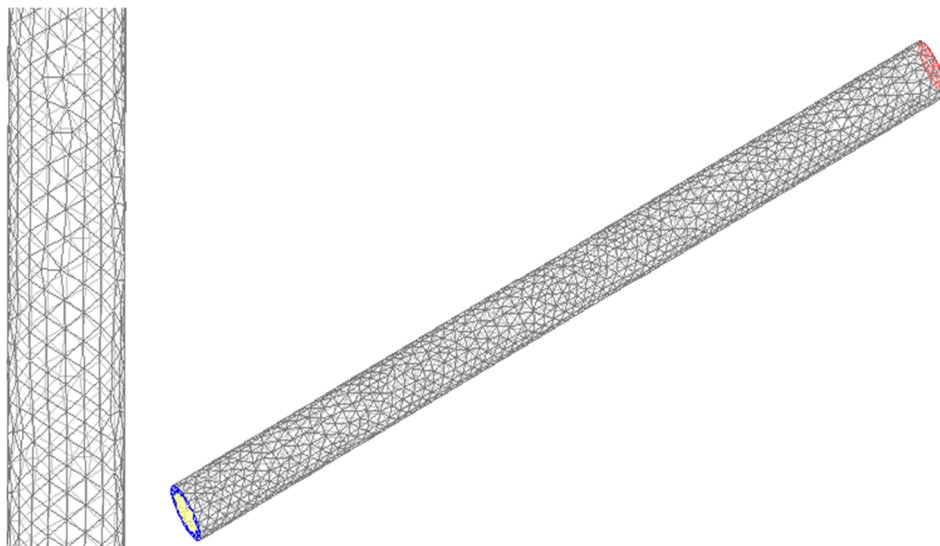


Figura 4.2: Malha numérica
Fonte: Autoria própria

Após a criação da geometria e geração da sua malha, o reator é implementado no CFX-Pre 14.0 (pré-processamento de dados), aí são colocadas as condições iniciais de

Xue et al. (2008). Os reatores como geralmente operam a velocidades altas (acima de 5 cm/s), o sistema foi testado a uma velocidade superficial de 8cm/s, assim o regime tende ser heterogêneo.

O gás nesta simulação é introduzido diretamente na base do reator por uma entrada de dimensões com raio equivalente a 70% do raio total da coluna. Esta abordagem tem com base estudos anteriores em sistemas de borbulhamento (MORI, 2012). Definiu-se que a alimentação do gás fosse realizada por uma área menor do que a área total de seção da coluna, desde que, usualmente, a aeração ocorre por distribuidores com *design* específico, os quais não foram considerados neste trabalho devido tanto a limitações computacionais, quanto a falta de detalhes geométricos de reatores reais de hidroconversão.

4.3. Coleta de Dados

As investigações deste trabalho terão por base uma rede cinética, dos pesquisadores Krishna e Saxena (1989). A rede cinética (Figura 3.1) é constituída por pseudocomponentes do petróleo.

Os aromáticos são os pseudocomponente formados por todas as moléculas que possuem pelo menos um anel benzênico em sua estrutura

Os naftênicos são os pseudocomponentes formados por todos os hidrocarbonetos que possuem pelo menos um anel saturado em sua estrutura, sendo todo o resto da molécula também completamente saturada.

As parafinas são os pseudocomponentes formados por todos os hidrocarbonetos que não possuem estruturas cíclicas, ou anéis benzênicos, seus carbonos são completamente saturados.

É uma rede de reações de hidrocraqueamento do petróleo, constituída por seis nós, em cada diferente corte de temperatura. Os seis nós são os aromáticos, naftênicos e as parafinas pesados e leves. Os pseudocomponente são considerados leves se eles forem formados quando o ponto de ebulição for mais baixo do que uma temperatura de corte, senão serão considerados pesados (Matos e Guirardello, 2002).

A Tabela 4.1 resume os valores das constantes de reação da rede cinética dada por Krishna e Saxena (1989).

Tabela 4.1: Constantes de cinética para o modelo cinético com uma temperatura de corte de 371°C

	Constantes de cinética (h⁻¹)
k1	1,2633
k2	0,6042
k3	0,0421
k4	0,5309
k5	0,0397
k6	1,1855
k7	0,1619
k8	0,407
k9	0,2909
k10	0,0818

Fonte: Adaptada de Krishna e Saxena,1989.

Estes 10 parâmetros cinéticos foram utilizados nas equações de transporte de massa ($r_n = \frac{dC_n}{dt}$). As equações de transporte de massa são determinadas pelo balanço de massa (Entra=Sai).

A massa molecular, densidade e a viscosidade dinâmica dos pseudocomponentes são três parâmetros importantes, para a análise da fluidodinâmica. O valor das densidades foram determinados pela média de alguns dos compostos existentes em cada pseudocomponente e a viscosidade dinâmica foi determinada através do óleo cru a 371°C a partir de tabelas de mecânica dos fluidos (White, 1998) e esta foi atribuída a todos os pseudocomponentes. Para a massa molecular os valores foram pesquisados e analisados por Barbosa (2012).

Outra propriedade relevante para dar ao início deste sistema são as frações mássicas iniciais de cada pseudocomponente, que foram retiradas com base na literatura de Matos e Guirardello (2002).

Quadro 4.1: Dados das propriedades dos pseudocomponentes

	Massa Molecular (kg.Kmol ⁻¹)	Densidade (kg/m ³)	Viscosidade (N.s/m ²)	Percentagem Mássica Inicial (%)
Aromático Pesado	400	871,3	0,002	2
Nafténico Pesado	400	759	0,002	1,5
Parafina Pesado	400	332,955	0,002	15
Aromático Leve	200	871.3	0,002	10
Nafténico Leve	200	759	0,002	50
Parafina Leve	200	332,955	0,002	21,5

Fonte: Autoria própria

Após a introdução das propriedades dos pseudocomponentes, foram implementadas as seis equações de transporte, como se pode verificar pela rede cinética. Estas equações permitem com que os pseudocomponentes reajam entre si e que no processamento de dados se possa efetuar um estudo analisando os efeitos fluidodinâmicos no comportamento cinético do sistema.

4.4. Condições de Contorno

As condições de contorno usadas nas simulações dos casos de estudo são dadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Condições de contorno das simulações

Modo de operação	Batelada	Contínuo
Altura inicial de líquido	1,8m	Todo o reator
Velocidade superficial: gás	8cm/s	8cm/s
Velocidade superficial: líquido	-	1cm/s
Saída	Pressão atmosférica	
Parede	Não deslizamento	
Passo de tempo	1×10^{-2} s	
Tempo de simulação	700s	300s
Critério de convergência (RMS)	1×10^{-4}	

Fonte: Autoria própria

4.4.1. Cálculo das Velocidades de Entrada das Fases

Para a simulação do líquido em batelada, a velocidade deste é nula. Já o gás entra pela região de alimentação, com uma fração volumétrica de 1, portanto, pela equação da continuidade:

$$v_{inlet} \cdot A_{inlet} = v_{sup,g} \cdot A_{coluna} \quad (4.1)$$

sendo que:

$$A_{coluna} = 2 \cdot 10^{-2} m^2$$

$$A_{inlet} = 9,22 \cdot 10^{-3} m^2$$

ou seja:

$$v_{inlet} = 8 cm/s \cdot \frac{2 \cdot 10^{-2} m^2}{9,22 \cdot 10^{-3} m^2} \Leftrightarrow 17,35 cm/s \quad (4.2)$$

Para o caso onde ambas as fases operam de modo contínuo, estas são alimentadas ao reator com frações volumétricas de 25% e 75%, respectivamente para o gás e o líquido. Novamente, pela equação da continuidade (Equação 4.1), têm-se:

Gás ($\varepsilon_g = 0,25$)

$$v_{sup,g} = 8 cm/s$$

$$v_{inlet,g} = \frac{17,35 cm/s}{0,25} \Leftrightarrow 69,4 cm/s \quad (4.3)$$

Líquido ($\varepsilon_l = 0,75$)

$$v_{sup,l} = 1 cm/s$$

$$v_{inlet,l} = 1 cm/s \cdot \frac{2 \cdot 10^{-2} m^2}{9,22 \cdot 10^{-3} m^2} \Leftrightarrow 2,169 cm/s \quad (4.2)$$

$$v_{inlet,l} = \frac{2,169 cm/s}{0,75} \Leftrightarrow 2,89 cm/s \quad (4.3)$$

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos na coluna de bolhas onde ocorreu todo o processo de simulação. Para começar são apresentados os testes numéricos para a comparação da fração volumétrica e da velocidade da bolha com os dados de Xue et al. (2008) a uma velocidade superficial de 8cm/s. Posteriormente são apresentados os dados experimentais da fração mássica dos pseudocomponentes do petróleo, juntamente com os seus respetivos resultados numéricos.

5.1. Análise Preliminar

Para a fase gasosa, foi utilizada a velocidade superficial testada por Xue et al. (2008) de 8cm/s com uma fração volumétrica inicial de 0,25. O tamanho da bolha para esta velocidade superficial foi de 6mm. Deckwer (1992) indica que para velocidades superficiais próximas de 10cm/s, o tamanho médio das bolhas tende a um valor máximo de 6,6mm. Para os sistemas relatados por Deckwer (1992) o tamanho médio das bolhas variou muito poucos nas velocidades superficiais de 3cm/s e 10cm/s, 5,3mm e 6,1mm, respetivamente. Portanto, adotou-se neste trabalho, um diâmetro médio de 6mm, para a velocidade superficial de gás de 8cm/s, pois, mesmo havendo variações no tamanho médio das bolhas, estas devem apresentar diâmetro próximo a 6mm.

As características morfológicas e de ascendência das bolhas são fatores importantes no escoamento gás-liquido em coluna de bolhas. Dependem do tamanho das bolhas e das propriedades físicas do sistema (Krishna, 2000).

Clift et al. (1978) propuseram a relação de três grupos adimensionais ($E\ddot{o}$, Re e M), para facilitar a determinação do formato de bolhas. A Figura (5.1) é a representação gráfica, onde se pode observar o aumento nos números de Reynolds da bolha (Re_b) e de Eötvös ocasiona a deformação das bolhas.

A Equação (3.70) nesta situação será adaptada para ser o número de Reynolds da bolha (Re_b) e a Equação (3.76) serve para calcular o número de Eötvös. O número de

Morton, M, também conhecido como grupo M ou grupo das propriedades, traz a relação entre as propriedades físicas do sistema, e é dado pela Equação (5.1):

$$M = \frac{g \mu_l^4 (\rho_l - \rho_g)}{\rho_l^2 \sigma^3} \quad (5.1)$$

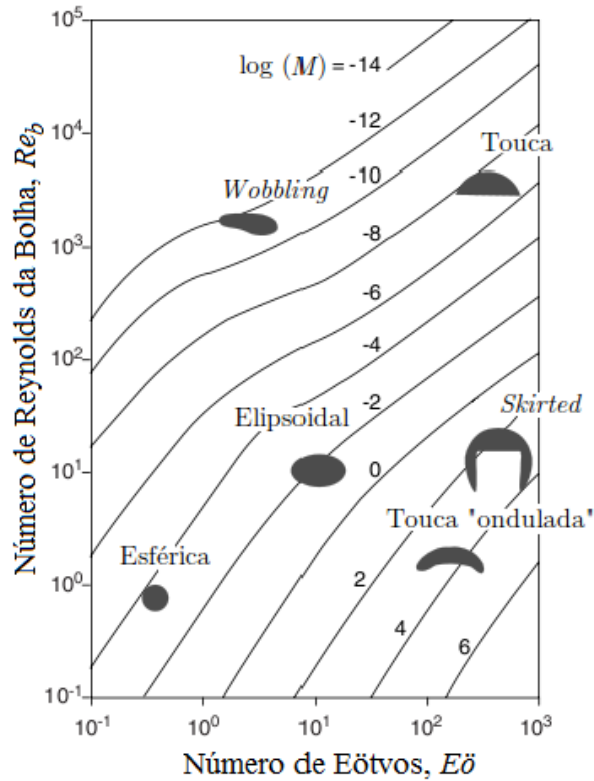


Figura 5.1: Relação entre o formato das bolhas e os grupos adimensionais.
Fonte: Silva Júnior, (2011)

Calculando os números adimensionais:

$$M = \frac{9,81 \cdot 0,02^4 (686 - 1,2)}{686^2 \cdot 0,03^3} = 8,5 \cdot 10^{-5}; \log(M) = -4,07 \quad (5.2)$$

$$E\ddot{o} = \frac{9,81 \cdot (686 - 1,2) \cdot (6 \cdot 10^{-3})^2}{0,03} = 8,06 \quad (5.3)$$

$$Re_b = \frac{686 \cdot |0,375 - 0,015| \cdot (6 \cdot 10^{-3})}{0,02} = 74,088 \quad (5.4)$$

onde 0,375 m/s e 0,015 m/s são velocidades médias estimadas pelo CFX.

Considerando os cálculos do número de Eötvös e Reynolds pode-se observar na Figura 5.1, que a deformação das bolhas tende a ser elipsoidal.

5.2. Análise Fluidodinâmica sem Reações Químicas

A malha que melhor representa o escoamento real em relação à limitação do equipamento computacional possui cerca de 15.000 volumes de controle. Na validação numérica foi comparado o perfil radial de fração volumétrica de gás e a velocidade das bolhas na posição $z/D=5,1$ a uma velocidade superficial de 8cm/s com os dados experimentais de Xue et al. (2008).

O modelo matemático em uso na validação é bifásico, água-ar, e para a fase contínua é utilizado o modelo de turbulência k- ϵ . O movimento feito pelas bolhas resulta em um aumento da turbulência no interior da coluna.

Na Figura 5.2 é apresentado o perfil de fração volumétrica do gás e a Figura 5.3 a velocidade das bolhas no sistema fluidodinâmico à posição de $z/D=5,1$ da coluna.

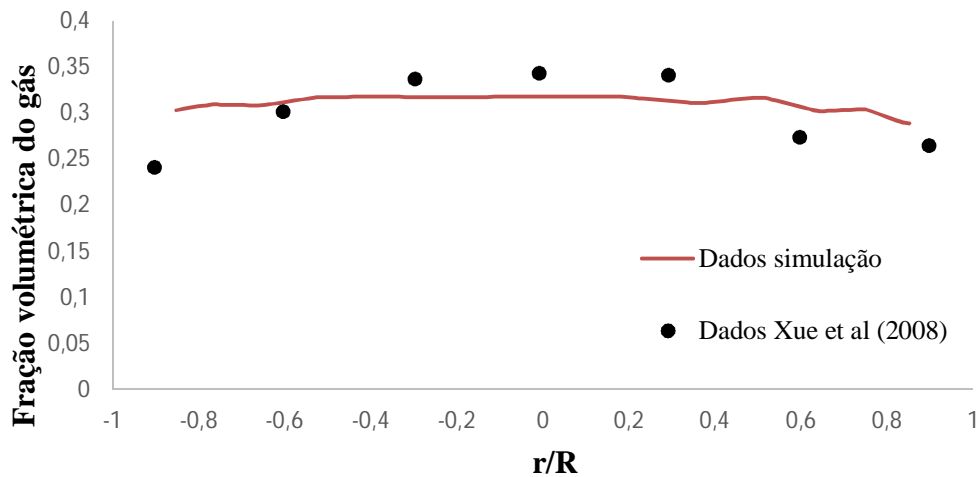


Figura 5.2: Perfil radial de fração volumétrica de gás a 8cm/s.
Fonte: Autoria própria

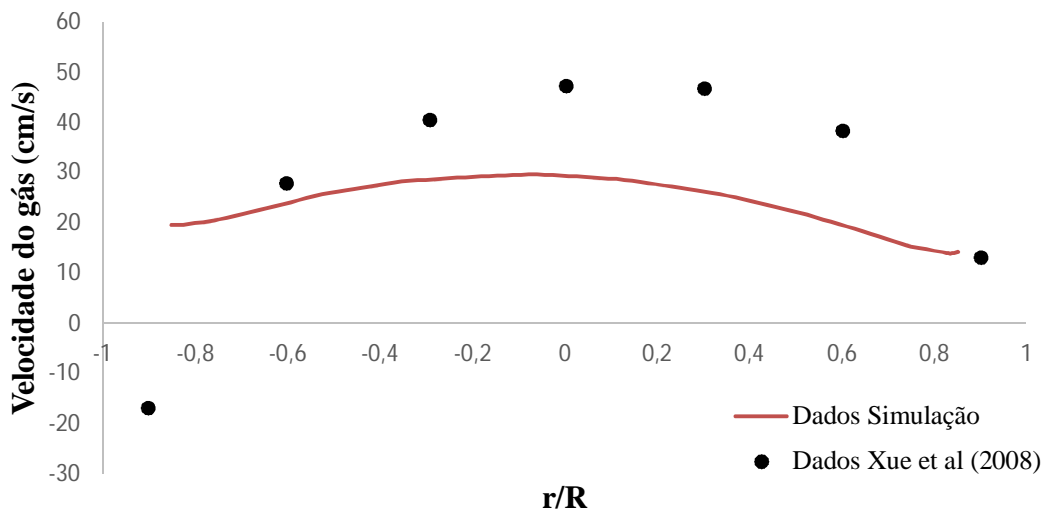


Figura 5.3: Perfil radial da velocidade do gás a 8cm/s.
Fonte: Autoria própria

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram que a simulação apresenta a tendência qualitativa correta no escoamento.

Na Figura 5.2 verifica-se um desvio relativamente pequeno na predição da fração volumétrica do gás. Na Figura 5.3 é visto um maior desvio na velocidade das bolhas, o que pode ser atribuído ao modo de medição experimental que Xue et al. (2008) usou (sonda-captção de bolhas individuais), enquanto a modelagem é realizada dentro da abordagem Euleriana, ou seja, as fases são ponderadas pela fração volumétrica do gás e não são simulados os movimentos individuais de cada bolha ou grupos de bolhas.

5.3. Análise Fluidodinâmica com Reações Químicas

5.3.1. Análise Fluidodinâmica de Líquido em Batelada

Nesta seção são explicados os resultados para o reator operando com líquido em modo batelada. O líquido nesta operação é inicialmente colocado no reator até uma altura de 1,8m, mas com a entrada do gás pela base, o nível do líquido expande até 2,25m.

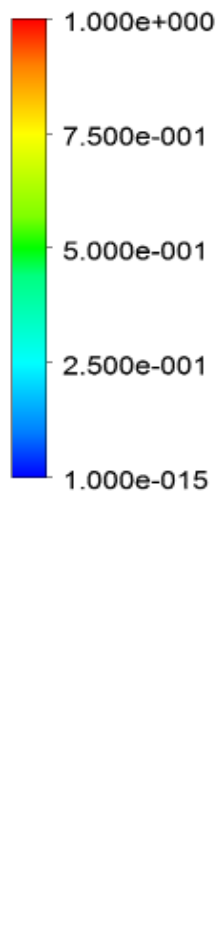


Figura 5.4: Plano axial da fração volumétrica do gás (líquido em batelada)
 Fonte: Autoria própria

A Figura 5.4 representa a fração volumétrica do gás por todo o sistema, no qual se pode ver que à altura de 2,25m existe uma mudança na composição de fases.

O ponto monitorado para fazer a análise em relação ao tempo foi a 1,5m de altura devido á sua centralidade no reator. Pois sendo que não existe variações espaciais significantes com o líquido em modo batelada, este modo é analisado em relação ao tempo. A simulação total deste processo é de 700s.

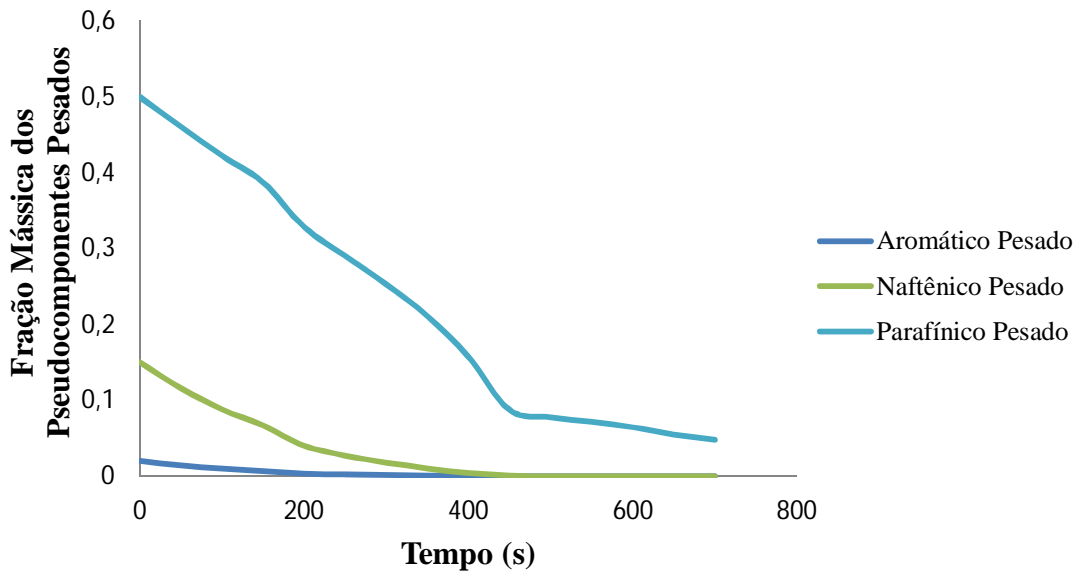


Figura 5.5: Fração mássica dos pseudocomponentes pesados (líquido em batelada)
 Fonte: Autoria própria

Observando a Figura 5.5, pode-se verificar que após os 400s o aromático e o naftênico pesado são totalmente consumidos e o parafínico pesado continua a reagir com constantes cinéticas menores, por isso é que a curva é menos acentuada.

Nas condições presentes os pseudocomponentes pesados são consumidos para produzir os leves. As constantes de consumo são maiores que as de formação portanto, estes apresentam taxa líquida de reação negativa, isto é são consumidos ao invés de produzidos.

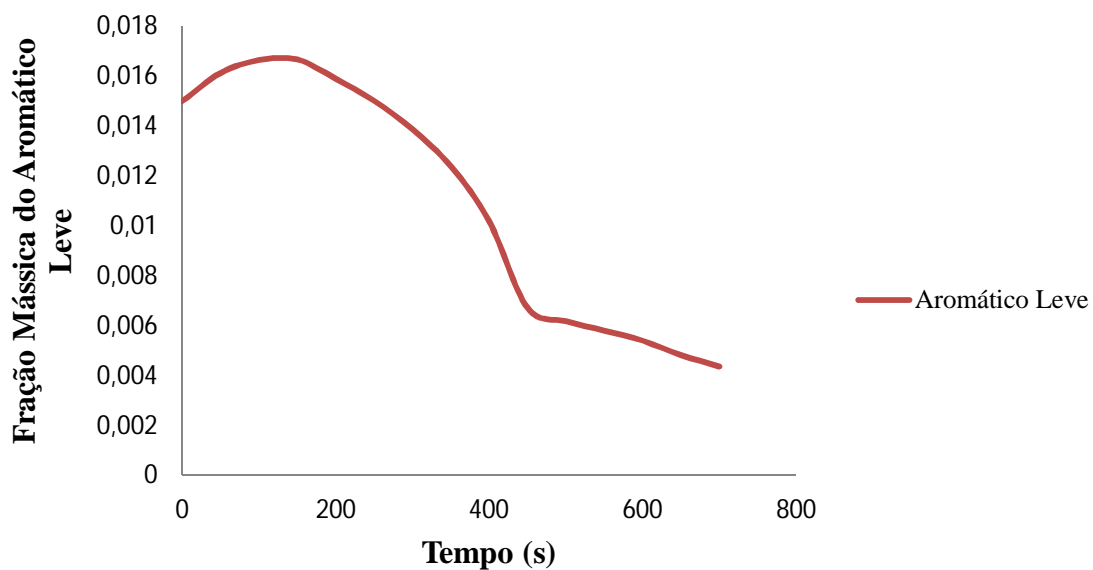


Figura 5.6: Fração mássica do aromático leve (líquido em batelada)
 Fonte: Autoria própria

Como representado na Figura 5.6 o aromático leve atinge o seu máximo de produção aos 150s em 1,5m de altura. Após este tempo, ele tende a ser consumido para produzir naftênico leve.

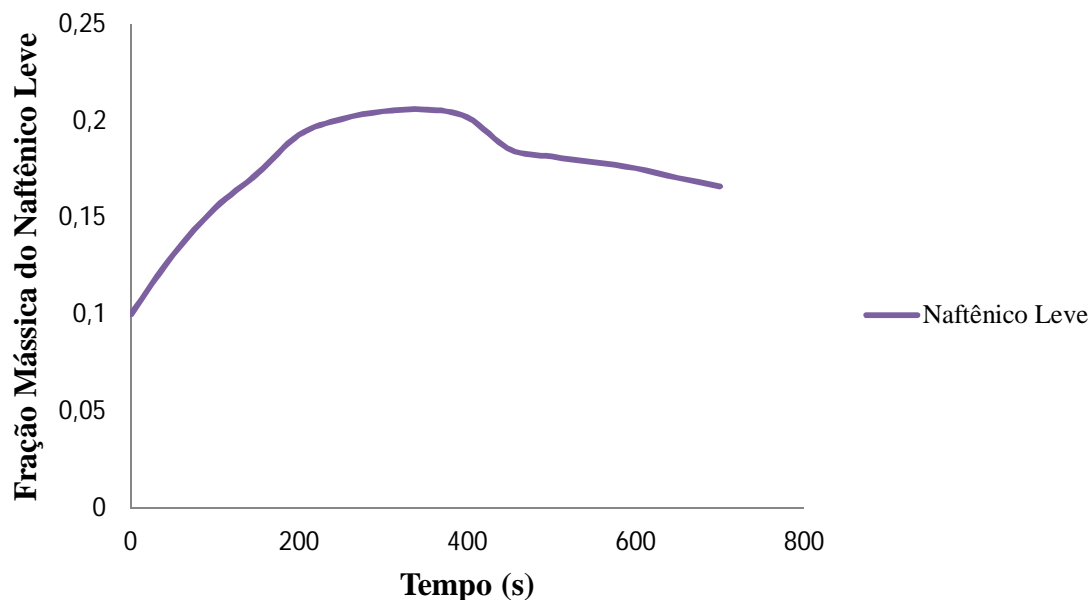


Figura 5.7: Fração mássica do naftênico leve (líquido em batelada)
Fonte: Autoria própria

O naftênico leve pode ser coletado aos 350s, este demora mais tempo a atingir seu pico máximo devido ao aromático leve ser primeiramente produzido, para daí contribuir à formação do naftênico leve. O naftênico leve é também consumido posteriormente, sendo um dos reagentes que forma parafina leve.

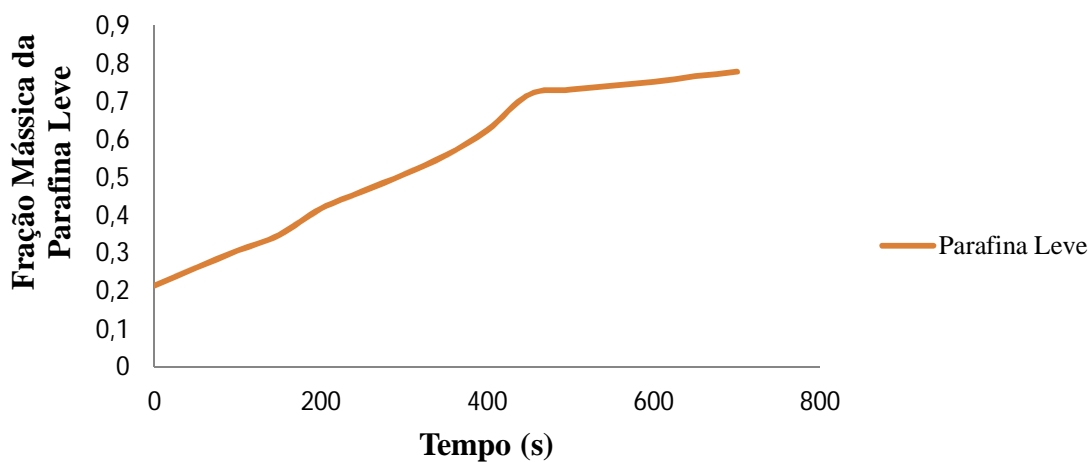


Figura 5.8: Fração mássica da parafina leve (líquido em batelada)
Fonte: Autoria própria

A parafina leve é o único pseudocomponente da rede cinética a ser 100% produzido, contudo, o tempo de maximização total desta deve ser bastante alto, desde que a constante de cinética de formação desta a partir do naftênico leve, última etapa reativa para a maximização total da parafina, é baixa ($k_{10} = 0,0818 \text{ h}^{-1}$) para a condição operacional simulada.

5.3.2. Análise Fluidodinâmica de Líquido em Estado Contínuo

Quando a operação ocorre com líquido em modo contínuo as concentrações variam no espaço e não no tempo, desde que a simulação foi realizada considerando condições de regime permanente. Então aumentou-se a altura da coluna para 20m, com o mesmo número de volumes de controle que a coluna com 2,5m.

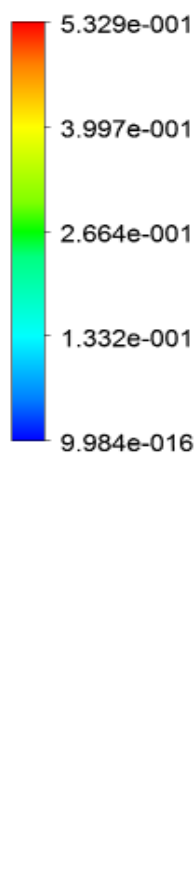


Figura 5.9: Plano axial da fração volumétrica do gás (líquido contínuo)
Fonte: Autoria própria

A Figura 5.9 representa a fração volumétrica do gás na coluna com 20m de altura, aqui o gás e o líquido entram ao mesmo tempo com diferentes velocidades. O tempo de simulação para esta operação é de 300s, e os resultados obtidos são valores médios, para consideração de condições de estado estacionário, desconsiderando os 20s iniciais da simulação, objetivando a minimização dos efeitos das flutuações das propriedades do escoamento, inerentes ao início da operação do reator

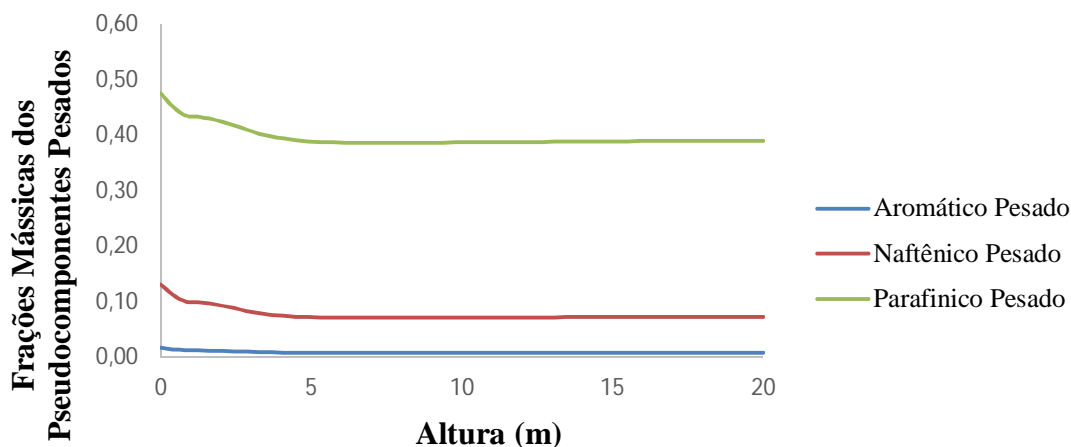


Figura 5.10: Fração mássica dos pseudocomponentes pesados (líquido contínuo)
Fonte: Autoria própria

Os pseudocomponentes pesados são consumidos, ficando constantes a partir de 5m de altura.

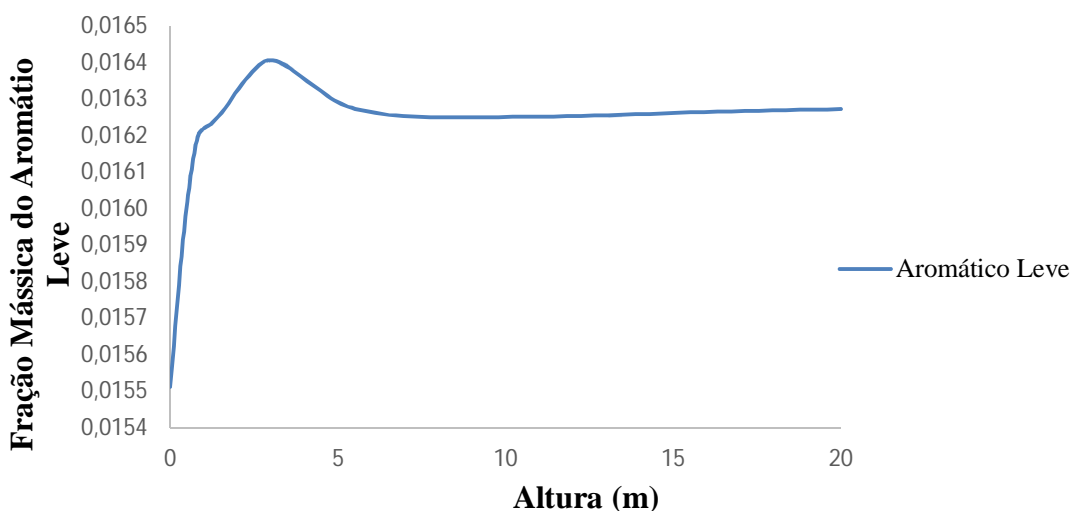


Figura 5.11: Fração mássica do aromático leve (líquido contínuo)
Fonte: Autoria própria

O aromático leve pode ser coletado a 3m de altura, onde este é o seu pico máximo, sendo consumido para a formação de naftênico leve e ficando com composição constante após o nível de 6m.

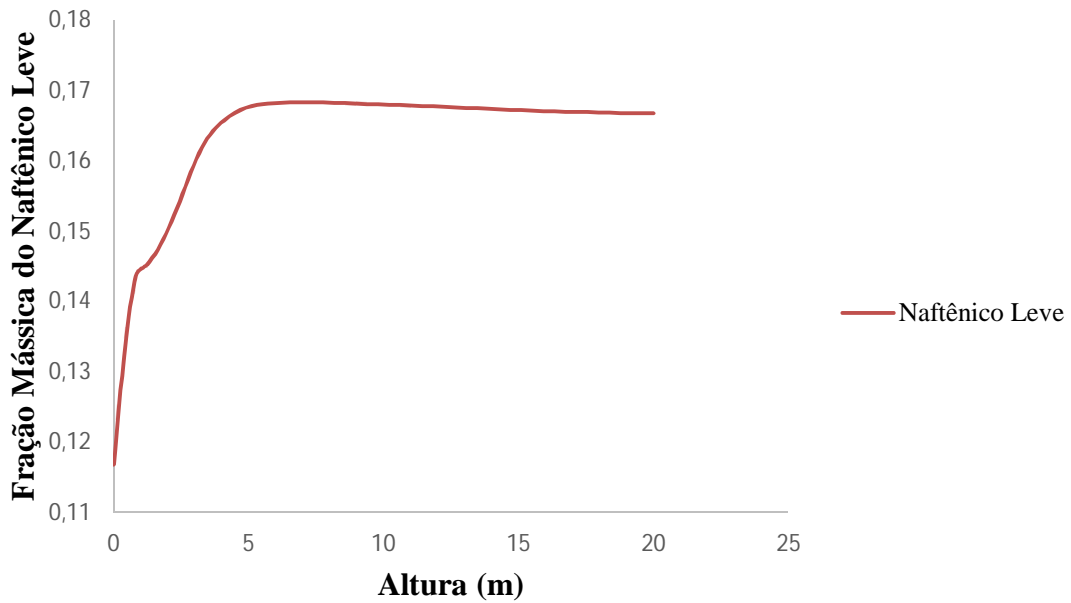


Figura 5.12: Fração mássica do naftênico leve (líquido contínuo)
Fonte: Autoria própria

O naftênico leve atinge o seu máximo a 5m de altura da coluna. Depois ele é consumido para produzir parafina leve.

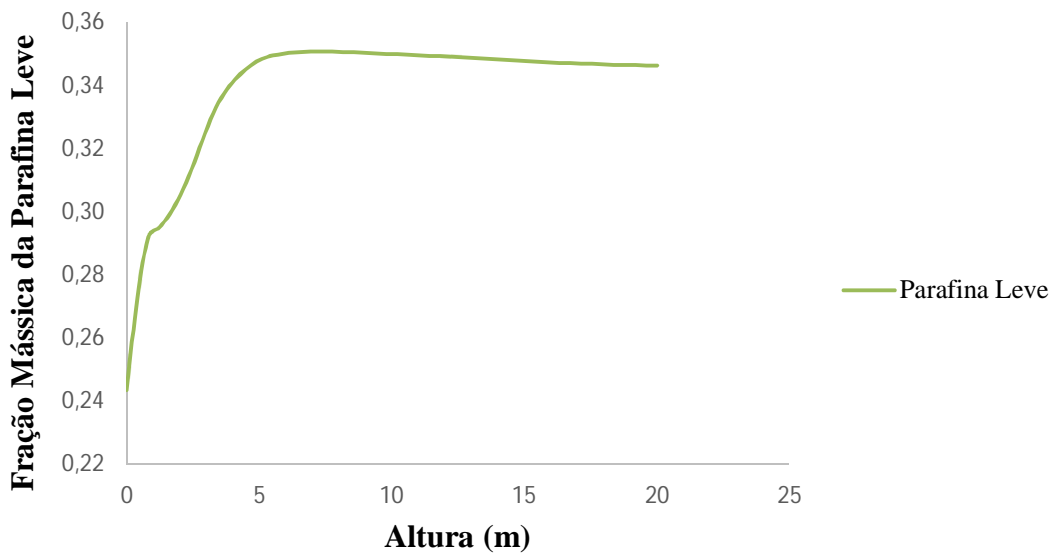


Figura 5.13: Fração mássica da parafina leve (líquido contínuo)
Fonte: Autoria própria

A parafina leve pode ser coletada juntamente com o naftênico leve, estes depois podem ser enviados para uma coluna de destilação para se proceder á sua separação. Além disso, nota-se que um reator contínuo com altura total de 5m seria suficiente para a produção de naftênico e parafina leve.

Capítulo 6

Conclusões

O principal objetivo deste trabalho é produzir um especificado pseudocomponente do petróleo, através de simulação computacional em um reator de coluna de bolhas operando em gás-líquido. As conclusões obtidas neste trabalho acerca dos resultados numéricos, previamente validados com base em dados experimentais da literatura, serão descritas através dos dois modos de operação do reator com base na fase líquida: batelada e contínuo.

A validação da fluidodinâmica foi realizada de acordo com dados de Xue *et al.*, 2008, onde a simulação apresentou boa concordância. As condições operacionais e as características do sistema, bem como, a rede cinética do processo de hidroconversão têm como base trabalhos da literatura.

A abordagem RANS foi empregada nas simulações, empregando-se o modelo de turbulência k- ϵ para descrição da turbulência da fase contínua, e o modelo para o coeficiente adimensional de arraste de Ishii e Zuber (1979), o qual modela automaticamente a deformação da bolha com base nos números adimensionais de Reynolds, Eötvös e Morton. Estes foram definidos com base em trabalhos publicados, os quais conseguiram boa representação da fluidodinâmica de equipamentos de contato gás-líquido sob diferentes condições operacionais (Dionísio *et al.*, 2009; Silva Júnior., 2011).

A técnica CFD se mostrou uma boa ferramenta no estudo do sistema reativo de hidroconversão. As simulações numéricas dos reatores operando com líquido em batelada e ambas as fases contínuas apresentaram boa concordância com o comportamento real esperado.

No sistema em batelada, para as condições operacionais e geométricas estudadas, os tempos onde ocorrem os picos de composição dos pseudocomponentes foram identificados, sendo 150s e 350s, os tempos observados para produção líquida máxima do aromático leve e naftênico leve, respectivamente. Como observado pelo valor das constantes cinéticas, um longo tempo de simulação extra seria necessário para maximizar a parafina leve, a nível de se obter apenas esta ao final do processo. Por isso, ressalta-se

que este tipo de operação é interessante apenas em casos com baixo volume de carga a ser processada.

Já para o reator operando de modo contínuo, foram identificados os picos onde ocorrem as máximas concentrações dos pseudocomponentes leves no espaço, para as condições operacionais e geométricas avaliadas. Desta análise pode-se concluir que o aromático leve pode ser retirado na altura de 3m, enquanto os outros dois pseudocomponentes leves (naftênico e parafina), devem ser retirados juntos a partir de uma altura de 5m do reator. Em adição, observa-se que para as condições de estudo, um reator com esta altura de 5m seria suficiente para produção dos leves, sendo então necessária uma operação unitária adicional visando à separação entre naftênico e a parafina, desde que estes apresentam picos de concentração similares.

Por fim, destaca-se que o modelo fluidodinâmico com implementação da rede cinética foi capaz de prever as características do escoamento reativo de hidroconversão nas condições operacionais estudadas, fornecendo um modo de definição dos tempos (batelada) e altura (contínuo) de coleta ideal para cada pseudocomponente leve.

Referências Bibliográficas

Ancheyta, J.. **Modeling and Simulation of Catalytic Reactor for Petroleum Refining**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

Ansys, Inc. **Ansys CFX-Solver Theory Guide**. Canonsburg: Sas Ip, 2010. 390 p.

Barbosa, A. C.. **Simulação de Reações de Craqueamento Catalítico e Térmico em Riser Industrial**. 2012. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2012.

Bastos, J. C. S. C. **Análise Experimental e Numérica de um Jato de Dispersão Gás-Sólido**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2009.

Bhaga D.; Weber M. E. Bubbles in viscous liquids: shapes, wakes and velocities, **Journal of Fluid Mech**, Vol.105, p.61-85 , 1981.

Carbonell, M.M. **Modelagem Fluidodinâmica e Reacional com Avaliação Ambiental do Processo de Hidroconversão de Resíduos de Petróleo**. 2003. 379 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2003.

Clift, R.; Grace, J. R.; Weber, M. E.. **Bubbles, Drops and Particles**. New York: Academic Press, 1978. 394 p.

Deckwer, W.D. **Bubble Column Reactors**. John Wiley & Sons, Chichester, 1992.

Dionísio, R.P.; Silva, M.K.; D'Ávila, M.A.; Mori, M. Three-Dimensional Simulation of Bubbly Flows with Different Geometrical Approaches. **International Review of Chemical Engineering**, Vol. 1, p. 467-473, 2009.

Fahim, M.A.; Al-Sahhaf, T.A.; Elkilani, A.s.. **Fundamentals of Petroleum Refining**. Khaldeya: Elsevier, 2010. 513 p.

Filho, B. A. R. **Estudo da Convergência no Método de Elementos Finitos Aplicado a dispositivos Eletromagnéticos Não Lineares**. 2007. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Elétrica, EPUSP, São Paulo, 2007.

Ishii, M.; Zuber, N. Drag coefficient and relative velocity in bubbly, droplet or particulate flows. **Chemical Engineering Journal**, Vol. 25, p. 843-855, 1979.

Khan, K.I. **Fluid Dynamic Modelling of Bubble Column Reactor**. 2014. 109 f. Tese (Doutorado) - Curso de Chemical Engineering, Politecnico di Torino, Torino, 2014.

Krishna, R. A Scale-up Strategy for a Commercial Scale Bubble Column Slurry Reactor, **Fischer-Tropsch Synthesis Oil & Gas Science and Technology**, Vol. 55, no: 4, p. 359-393, 2000.

Krishna, R.; Saxena, A. K. Use of an axial- dispersion model for kinetic description of hydrocracking. **Chemical Engineering Science**, Vol44, N° 3,703-712, 1989.

Maliska, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. LTC Editora, Segunda edição, 2012.

Matos, E. M.. **Modelagem e Simulação de um Reator Trifásico, Fluidizado Aplicado ao Processamento das Frações Pesadas do Petróleo**. 2001. 148 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2001.

Matos, E.M.; Guirardello, R. Modelling and simulation of a pseudo-two-phase gas-liquid column reactors for thermal hydrocracking of petroleum heavy fractions. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, Campinas, v. 19, n. 03, p.319-334, June 2002.

Matos, E.M.; Nunhez, J.R. The effect of different feed flow patterns on the conversion of bubble column reactors. **Chemical Engineering Journal**, Campinas, p.163-172, 1 nov. 2005.

Mori, E.D. **Simulação de Coluna de Bolhas em Leito de Lama por Técnicas da Fluidodinâmica Computacional**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2012.

Petrobras. Processos de Refino. In: PETROBRAS. **Curso de Formação de Operadores de Refinaria**. Curitiba: Centro Universitário Positivo, 2002. p. 76.

Rosa, L. M. **Simulação de Reações Químicas e Consumo de Calor em Risers**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2002.

Sarrafi, A.; Jamialahmadi, M.; Müller-Steinhagen, H.; John M. Smith, J.M. Gas holdup in Homogeneous and Heterogeneous Gas-Liquid Bubble Column Reactors. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 77, p. 11-21, 1999.

Shaikh, A.; Al-Dahhan, M.H. A Review on Flow Regime Transition in Bubble Columns. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, Vol. 5, Review R1, 2007.

SILVA, M.K. da. **Estudo Numérico e Experimental de Colunas de Bolhas Operando em Regime Heterogêneo**. 2011. 142 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2011.

Silva Júnior, J.L. da. **Investigação do Escoamento Bifásico Gás-Líquido em Uma Coluna de Bolhas Retangular por Meio da Técnica CFD**. 2011. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, 2011.

Thorat, B.N.; Joshi, J.B. Regime transition in bubble columns: experimental and predictions. **Experimental Thermal and Fluid Science**, Vol. 28, p. 423-430, 2004.

Youssef, A. **Fluid Dynamics And Scale-Up Of Bubble Columns With Internals**. 2010. 140 f. Tese (Doutorado) - Curso de Environmental And Chemical Engineering, Washington University, St. Louis, 2010.

Xue, J. et al. Bubble Velocity, Size, and Interfacial Area Measurements in a Bubble Column by Four-Point Optical Probe. **AICHE Journal**, St. Louis, v. 54, n. 2, p.350-363, fev. 2008.

White, F. M.. **Fluid Mechanics**. 4. ed. Rhode Island: Mcgraw-hill, 1998. 1023 p.

Wu, C. **Heat Transfer and Bubble Dynamics in Slurry Bubble Columns for Fischer-Tropsch Clean Alternative Energy**. 2007. 197 f. Tese (Doutorado), Curso de Environmental And Chemical Engineering, Washington University Saint Louis, 2007.

7.1. Lista de Referências na Internet

Hawkins, Gerard B.. Catalyst, Process Technology Consultancy: **Gas-Liquid Reactors**. Disponível em: <https://www.academia.edu/3634696/Gas_-_Liquid_Reactors>. Acesso em: 22 out. 2015.