



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS**

ESTUDO DO PROCESSO DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO DE FRAÇÕES RESIDUAIS DO PETRÓLEO

Autor: Mónica Rocío Ramírez Hernández
Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

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

Campinas - São Paulo
Dezembro – 2009

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

R145e Ramírez Hernández, Mónica Rocío
 Estudo do processo de craqueamento térmico de
 frações residuais do petróleo / Mónica Rocío Ramírez
 Hernández. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

 Orientador: Rubens Maciel Filho.
 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Coque. 2. Craqueamento. 3. Petróleo - Resíduos.
 4. Fornos. I. Maciel Filho, Rubens. II. Universidade
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
 Química. III. Título.

Título em Inglês: Study of the thermal cracking process of petroleum residual fractions

Palavras-chave em Inglês: Coke, Craking process, Petroleum waste, Furnances

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

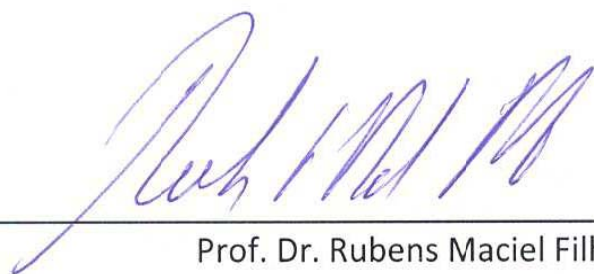
Banca examinadora: Paula Sbaite Duarte dos Santos, Leonardo Vasconcelos

Fregolente

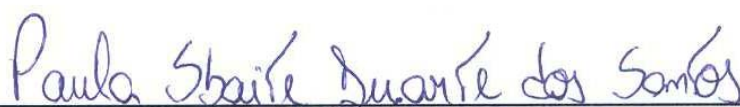
Data da defesa: 04/12/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

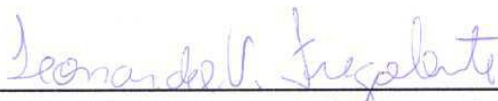
Dissertação de Mestrado defendida por Mónica Rocío Ramírez Hernández e aprovada em 4 de
Dezembro de 2009 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

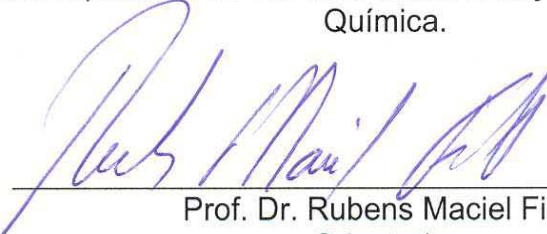


Prof. Dra. Paula Sbaite dos Santos



Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho
Orientador

.....
A Deus, aos meus queridos pais, Flor e Libardo
.....

A minhas irmãs, meu lindo sobrinho e o meu Baby
.....

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me iluminado e guiado no desenvolvimento desta etapa da minha carreira profissional;

A meus pais, minhas irmãs, tias e primos pelo amor, apoio, compreensão e confiança...sem sua presença eu não teria conseguido esta meta. Dedico este triunfo especialmente a minha irmã Juliana, que sempre me dá seu apoio, seus conselhos, sua cumplicidade e seu amor... te adoro.

A meu lindo sobrinho Camilo que me deu as forças necessárias para continuar nos momentos que senti tantas saudades da minha família;

A meu namorado '*mi baby*' que se tornou uma das pessoas mais importantes da minha vida e a quem devo grão parte deste logro ... te amoo;

A meus amigos do LOPCA/LDPS Karina, Julián, Laura, Lia, Hencho, Nany e a todos os demais que sempre estiveram presentes neste tempo... muito obrigada;

Ao Professor Rubens por ter-me dado a oportunidade de realizar meus estudos de pós-graduação;

A FAPESP (Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo apoio econômico;

Ao Brasil valeuuu!!!!!!!!!!

RESUMO

A necessidade que a indústria do petróleo tem de suprir a demanda de produtos leves do mercado embora esteja ocorrendo uma diminuição nas reservas de óleos leves e o fato de que a rentabilidade do processo de refino esteja representada na capacidade de obtenção destes derivados leves, faz com que sejam aplicadas tecnologias de “*upgrading*” dos óleos crus. Diante deste contexto torna-se necessário desenvolver metodologias que permitam simular os fenômenos que ocorrem nestes processos, para deste modo poder avaliar o comportamento das cargas na unidade e desenvolver, a partir destas previsões, políticas operacionais com o objetivo de evitar impactos desfavoráveis nos produtos finais, nas unidades de processo e na rentabilidade.

Entre as tecnologias de “*upgrading*” encontram-se desasfaltação com solventes, hidrotreatamento, hidroconversão, viscorredução, coqueamento retardado entre outras. No entanto, existe grande preferência na utilização destas duas últimas tecnologias, sendo as mais econômicas e que requerem menor investimento.

Com a finalidade de prever situações operacionais foi desenvolvido um simulador, dos processos de coqueamento retardado e viscorredução, que permite prever os rendimentos de leves gerados no forno tanto em escala piloto como em escala industrial, em função das características da carga e conversão. Além disso, o simulador possibilita o cálculo das constantes cinéticas que descrevem a formação dos destilados, do intermediário (etapa pré-coque), e do coque. A importância de desenvolver estes simuladores para este equipamento se deve ao fato de que os mesmos são encarregados de fornecer as temperaturas necessárias para atingir as reações de craqueamento térmico. Neste processo de aquecimento ocorre a deposição dos asfaltenos, os precursores do coque, os quais ao longo da operação da unidade vão-se depositando sobre os tubos do forno. Com o intuito de controlar o pressionamento gerado pela deposição do coque e a diminuição na transferência de calor é necessário realizar reduções na temperatura de operação, ocasionando menores conversões. Deste modo, é importante definir políticas operacionais que possibilitem bons rendimentos, rentabilidade e tempo de operação da unidade os maiores possíveis.

Com os resultados obtidos com os simuladores desenvolvidos pode-se prever o comportamento das unidades com relação a temperatura de operação, pressionamentos, temperatura de parede, conversão, constantes cinéticas e parâmetros da equação de Arrhenius. Isto possibilita a análise operacional destas unidades de craqueamento quando for alterada a carga e condições operacionais do forno.

Palavras-chaves: *coque, craqueamento térmico, frações residuais do petróleo, upgrading.*

ABSTRACT

The obligation that petroleum industry has to supply the market demand for light products, although exists a decrease in light oil reserves and the fact that the refining process profitability is represented by the ability to obtain these lighter products. Against this context is necessary the application of crude oil “*upgrading*” technologies and methodologies development to simulate the phenomena occurring in these processes, in order to evaluate the feed behavior at the unit and based on predictions, set operational politics with the objective to avoid negative impacts in the final products, unit processes and its profitability.

Among the “*upgrading*” technologies are solvent deasphalting, hydrotreating, hydroconversion, visbreaking, delayed coking and others, however, there is a strong preference in using the last two technologies, being the most economical and requires less investment.

With the aim to anticipate operational situations was developed a simulator that can predict the light products yields generated at the furnace, at pilot and industrial units of delayed coking and visbreaking, depending on the feed characteristics and conversion, it also calculates the kinetic constants that describes the rate formation of distillates, intermediate (pre-coke stage), and coke. The importance of developing such simulators for this equipment lies that this is the responsible of providing the temperature necessary to achieve the thermal cracking reactions. In the heating process occurs the asphaltene deposition, the coke precursors, which along the unit operation will be deposited on the furnace tubes. In order to control the pressing generated by the coke and the decrease in heat transfer is needed reductions in operating temperature, causing lower conversions. Thus, is important define operational politics that allows good yields, profitability and run lengths the greatest possible.

With the obtained results through the simulators, can be known in advanced the unit behavior as operation temperature, drop pressure, wall temperature, conversion, kinetic constants and parameters of Arrhenius equation, which will facilitate the operational analysis of thermal cracking units when is change for example, feed and operational variables .

Keywords: *coke, thermal cracking, petroleum residual fractions, upgrading.*

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT.....	VIII
SUMÁRIO.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE TABELAS.....	XIV
NOMENCLATURA	XV
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	2
1.1. INTRODUÇÃO	2
1.1.2. ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	3
1.2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS	4
2. O PETRÓLEO: ESQUEMAS DE REFINO, RESERVAS E TECNOLOGIAS DE <i>UPGRADING</i>	6
2.1. ESQUEMAS DE REFINO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	6
2.2. RESERVAS DO PETRÓLEO: NO BRASIL E NO MUNDO.....	8
2.3. TECNOLOGIAS DE <i>UPGRADING</i> DOS ÓLEOS.....	11
3. CRAQUEAMENTO TÉRMICO	15
3.1. VISCORREDUÇÃO.....	15
3.1.1. VARIÁVEIS DO PROCESSO.....	16
3.1.2. CONFIGURAÇÕES DE VISCORREDUÇÃO	17
3.1.2.1. Tecnologia Coil	17
3.1.2.2. Tecnologia Soaker	18
3.2. COQUEAMENTO RETARDADO.....	21
3.2.1. VARIÁVEIS DO PROCESSO.....	22

3.2.2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO	22
3.3. FORNO REACIONAL	24
3.3.1. SIMULADORES COMERCIAIS	26
3.4. CARACTERIZAÇÕES DAS CARGAS PARA VISCORREDUÇÃO E COQUEAMENTO RETARDADO.....	27
3.4.1. SATURADOS:.....	27
3.4.2. AROMÁTICOS:	28
3.4.3. RESINAS:	28
3.4.4. ASFALTENOS:.....	28
3.5. CINÉTICA DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO	31
4. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL.....	37
4.1. TEORIA DA CONVERSÃO TÉRMICA	37
4.2. FORMAÇÃO DO COQUE	41
5. OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO REACIONAL.....	45
5.1. DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL	45
5.2. ESTABELECIMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	47
5.2.1. MODELO REACIONAL	47
5.2.1.1. EQUAÇÕES DO MODELO REACIONAL SUGAYA – MACIEL.....	52
5.2.2. CINÉTICA DO MODELO REACIONAL PARALELO CONSECUTIVO	61
5.3. CÁLCULO DAS PROPRIEDADES	61
6. DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA PARA O SIMULADOR DE CÁLCULO DE RENDIMENTOS DE DESTILADOS E CONSTANTES CINÉTICAS PARA UNIDADE PILOTO.....	64
6.1. FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA	64
7. MODELAGEM DO FORNO INDUSTRIAL	82
7.1. DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA DO SIMULADOR	82
7.1.1. CÁLCULO DAS PROPRIEDADES	83

7.1.2. FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA DO SIMULADOR	84
8. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	97
8.1. CONCLUSÕES	97
8.2. TRABALHOS FUTUROS	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
ANEXOS	107

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. ESQUEMA DE REFINO DAS REFINARIAS COM CONVERSÃO	7
FIGURA 2.2. ESQUEMA DE REFINO DAS REFINARIAS COM CONVERSÃO PROFUNDA	8
FIGURA 2.3. RESERVAS DE PETRÓLEO NO MUNDO.	9
FIGURA 2.4. RESERVAS PROVADAS.	9
FIGURA 2.5. RESERVAS TOTAIS.	9
FIGURA 2.6. DEMANDA DE PRODUTOS PELO MERCADO.....	10
FIGURA 2.7. DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS PARA O ÓLEO MAYA.....	10
FIGURA 2.8. ESTIMATIVAS DOS RECURSOS DE PETRÓLEO NO MUNDO	11
FIGURA 3.1. DIAGRAMA DE FLUXO DO PROCESSO DE VISCORREDUÇÃO TECNOLOGIA COIL	18
FIGURA 3.2. DIAGRAMA DE FLUXO DO PROCESSO DE VISCORREDUÇÃO TECNOLOGIA SOAKER	20
FIGURA 3.3. TAMBOR – SOAKER	21
FIGURA 3.4. DIAGRAMA DE FLUXO DO PROCESSO DE COQUEAMENTO RETARDADO	23
FIGURA 3.5. FORNO INDUSTRIAL	25
FIGURA 3.6. MOLÉCULA DE ASFALTENO DO CRU MAYA (MÉXICO).	29
FIGURA 3.7. MOLÉCULA DE ASFALTENO DO CRU FURRIAL (VENEZUELA).....	29
FIGURA 3.8. AGREGADO DE ASFALTENOS PEPTIZADOS PELAS RESINAS.	30
FIGURA 3.9. PROCESSO DE DEPOSIÇÃO DE ASFALTENOS.	30
FIGURA 4.1. ETAPAS DA DISSOCIAÇÃO TÉRMICA	39
FIGURA 4.2. ETAPAS DE PRODUÇÃO DE COQUE	42
FIGURA 5.1. ESQUEMA DA UNIDADE PILOTO	46
FIGURA 5.2. ESQUEMA DE REAÇÃO.....	47
FIGURA 5.3. RENDIMENTO EM GASES H ₂ - C ₄	52
FIGURA 5.4. PARÂMETRO A PARA O RENDIMENTO EM GASES H ₂ - C ₄	53
FIGURA 5.5. PARÂMETRO B PARA O RENDIMENTO EM GASES H ₂ - C ₄	53
FIGURA 6.1. CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS E DAS FASES.	65
FIGURA 6.2. PROCEDIMENTO DE EXECUÇÃO DO PROGRAMA.....	66
FIGURA 6.3. RENDIMENTOS DOS CORTES PARA A CARGA RV - 4	69
FIGURA 6.4. VARIAÇÃO DO INTERMEDIÁRIO E COQUE COM O TEMPO	69
FIGURA 6.5. CONSTANTES CINÉTICAS RV-4 (512°C).....	70
FIGURA 6.6. COMPORTAMENTO DA FRAÇÃO DE LÍQUIDO VS TEMPERATURA MÉDIA DE EBULIÇÃO PARA RV-4.....	71
FIGURA 6.7. COMPORTAMENTO DA FRAÇÃO DE VAPOR VS TEMPERATURA MÉDIA DE EBULIÇÃO PARA RV-4.....	72

FIGURA 6.8. MASSA MOLAR DOS CORTES DA CARGA RV-4	72
FIGURA 6.9. DENSIDADE DO RESÍDUO AO VÁCUO RV-4.	73
FIGURA 6.10. RENDIMENTOS DOS CORTES PARA A CARGA RV – 5	75
FIGURA 6.11. VARIAÇÃO DO INTERMEDIÁRIO E COQUE EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA RV – 5	76
FIGURA 6.12. CONSTANTES CINÉTICAS RV-5 (508°C)	77
FIGURA 6.13. COMPORTAMENTO DA FRAÇÃO DE LÍQUIDO VS TEMPERATURA MÉDIA DE EBULIÇÃO PARA RV-5.....	78
FIGURA 6.14. COMPORTAMENTO DA FRAÇÃO DE VAPOR VS TEMPERATURA MÉDIA DE EBULIÇÃO PARA RV-5.....	78
FIGURA 6.15. MASSA MOLAR DOS CORTES DA CARGA RV-5	79
FIGURA 6.16. DENSIDADE RV-5	79
FIGURA 7.1. CÁLCULO DAS PROPRIEDADES DOS COMPONENTES PUROS E DAS FASES PARA UNIDADE INDUSTRIAL.....	84
FIGURA 7.2. PROCEDIMENTO DE EXECUÇÃO DO PROGRAMA DO SIMULADOR DA UNIDADE INDUSTRIAL	85
FIGURA 7.3. COMPORTAMENTO DA FRAÇÃO DE LÍQUIDO VS TEMPERATURA MÉDIA DE EBULIÇÃO NO 23H-1	88
FIGURA 7.4. COMPORTAMENTO DA FRAÇÃO DO VAPOR VS TEMPERATURA MÉDIA DE EBULIÇÃO NO 23-H-1.....	88
FIGURA 7.5. DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR NO 23-H-1	89
FIGURA 7.6. COMPORTAMENTO DA GRAVIDADE ESPECÍFICA NO 23-H-1	89
FIGURA 7.7. TEMPERATURA AO LONGO DA TUBULAÇÃO.....	90
FIGURA 7.8. QUEDA DE PRESSÃO AO LONGO DA TUBULAÇÃO	91
FIGURA 7.9. CONVERSÃO AO LONGO DA TUBULAÇÃO	92
FIGURA 7.10. VELOCIDADE MÉDIA AO LONGO DA TUBULAÇÃO.	92
FIGURA 7.11. PERFIL DE TEMPERATURA DO FORNO COM UMA CAMADA DE COQUE.....	93
FIGURA 7.12. PERFIL DE PRESSÃO DO FORNO COM UMA CAMADA DE COQUE.....	93
FIGURA 7.13. TEMPERATURA DE PAREDE DA TUBULAÇÃO	94

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. CLASSIFICAÇÃO DOS PETRÓLEOS SEGUNDO O °API.....	10
TABELA 2.2. CAPACIDADE MUNDIAL DE PROCESSAMENTO DE RESÍDUOS.....	12
TABELA 3.1. MODELOS CINÉTICOS PARALELOS.....	34
TABELA 3.2. MODELOS CINÉTICOS PARALELOS CONSECUTIVOS.....	35
TABELA 4.1. ENERGIA DA DISSOCIAÇÃO DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS.....	37
TABELA 4.2. REAÇÕES DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO.....	39
TABELA 5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PSEUDOCOMPONENTES.....	49
TABELA 5.2. PROPRIEDADES DAS CARGAS.....	50
TABELA 5.3. DENSIDADES RELATIVAS DOS PSEUDOCOMPONENTES.....	50
TABELA 5.4. RENDIMENTOS CONSOLIDADOS PARA AS CARGAS RV – 4 E RV – 5 (% MASSA).....	51
TABELA 5.5. VALORES EXPERIMENTAIS DE COQUE E TEMPOS DE RESIDÊNCIA PARA AS CARGAS.....	51
TABELA 5.6. NOME DAS PROPRIEDADES DAS EQUAÇÕES DO MODELO.....	60
TABELA 6.1. DADOS DE ENTRADA DA CARGA PARA O PROGRAMA PARA RV – 4.....	67
TABELA 6.2. DADOS DOS CORTES RV- 4.....	67
TABELA 6.3. RENDIMENTOS CALCULADOS PELO PROGRAMA PARA RV – 4.....	67
TABELA 6.4. ARQUIVO DE SAÍDA DA COMPOSIÇÃO DO EFLUENTE PARA RV-4.....	68
TABELA 6.5. CONSTANTES CINÉTICAS E PARÂMETROS DE ARRHENIUS PARA RV -4.....	70
TABELA 6.6. DADOS DE ENTRADA DA CARGA AO PROGRAMA PARA RV – 5.....	73
TABELA 6.7. DADOS DOS CORTES RV- 5.....	74
TABELA 6.8. RENDIMENTOS CALCULADOS PELO PROGRAMA PARA RV – 5.....	74
TABELA 6.9. ARQUIVO DE SAÍDA DA COMPOSIÇÃO DO EFLUENTE PARA RV-5.....	75
TABELA 6.10. CONSTANTES CINÉTICAS E PARÂMETROS DE ARRHENIUS PARA RV – 5.....	77
TABELA 7.1. CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO FORNO.....	85
TABELA 7.2. PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DA TUBULAÇÃO.....	85
TABELA 7.3. PROPRIEDADES DA CARGA DO 23-H-1.....	86
TABELA 7.4. COMPOSIÇÃO DA CARGA DO 23-H-1.....	86
TABELA 7.5. RENDIMENTOS DOS CORTES DO 23-H-1.....	86
TABELA 7.6. ARQUIVO DE SAÍDA DA SIMULAÇÃO 23-H-1.....	87

NOMENCLATURA

%S:	Teor de Enxofre
°API:	Densidade API (<i>American Petroleum Institute</i>)
A:	Fator de frequência das colisões das moléculas
ANP:	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
A _T :	Área Transversal
C _i :	Fração mássica da espécie i
E _A :	Energia de Ativação
FCC:	Craqueamento Catalítico Fluidizado (<i>Fluid Catalytic Cracking</i>)
GLP:	Gás Liquefeito do Petróleo
G _T :	Fluxo Total (Kg/s)
h:	<i>Holdup</i>
HTST:	Alta Temperatura e curto tempo de residência (<i>high-temperature, short-residence-time</i>)
I:	Intermediário
k:	Constante Cinética
K _{UOP} :	Fator de caracterização quanto a sua composição química
LTHT:	Baixas temperaturas e altos tempos de residência (<i>Low-temperature, High-residence-time</i>)
ONIP:	Organização Nacional da Indústria do Petróleo
P:	Pressão

MM: Massa Molar
 r^2 : Coeficiente de correlação
 R_{350} : Rendimento de hidrocarbonetos com $T_b < 350$ °C
RCC: Resíduo Carbônico Conradson
SPGR: Densidade Relativa 60 / 60°F
t: Tempo (s)
 T_b : Temperatura Normal de Ebulição
 VR_0 : Quantidade Inicial de Resíduo ao Vácuo
X: Distancia (m)

SUBSCRITOS

el: Elevação
L: Líquido
V: Vapor

GREGO

ρ : Densidade
 θ : Inclinação

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO

O processo de refino do petróleo está em constante busca por novas alternativas ou melhoramento e adaptação dos processos atuais devido à diminuição das reservas de óleos leves e à natureza cada vez mais pesada do petróleo. Assim os processos de destilação atmosférica e a vácuo estão produzindo maiores quantidades de resíduos, diminuindo as quantidades de leves obtidos nessas operações unitárias.

O “*upgrading*” das frações residuais do petróleo está se tornando cada vez mais importante nas refinarias existentes tendo uma variedade de tecnologias para realizá-lo, dentro das quais estão craqueamento catalítico, desasfaltação, hidrocrackeamento e craqueamento térmico, composto por coqueamento retardado e viscorredução. Estas últimas tecnologias têm certa preferência perante as outras devido ao seu baixo custo de investimento e operação e não ter necessidade de uso de catalisadores.

O coqueamento retardado e a viscorredução são muito parecidos quanto a esquemas de processo, mas diferem no produto final. A viscorredução tem como finalidade a redução da viscosidade dos óleos residuais para que possam ser aproveitados como óleos combustíveis enquanto a finalidade do coqueamento retardado é a produção de gasóleos, além da recuperação do coque formado durante a operação, o que torna o processo econômico.

Estes processos têm como equipamento principal o forno reacional que é projetado para que as temperaturas de reação atinjam as reações de craqueamento, tornando este equipamento o “coração” dos processos, já que ele determina os tempos de campanha e a conversão, os quais são limitados pelas quantidades de coque que vão sendo depositadas nas tubulações. Desta forma, o desenvolvimento de um simulador que permita prever as quantidades de coque depositado nas tubulações do forno, possibilitar o cálculo e prever eficiência, avaliar projetos, otimizar condições operacionais, estudar modificações em equipamentos existentes para ampliar suas capacidades e/ou para resolver problemas

operacionais, analisar a tendência de formação de coque, otimizar o controle, prever efeitos de pré-aquecimento de carga, mudança de combustível, injeção de vapor e mudança de carga é de extremo interesse. Assim sendo, o objetivo desta Dissertação é o desenvolvimento de um simulador determinístico para a simulação do processo de craqueamento térmico. Modelos determinísticos, baseados nos balanços de massa, energia e de momento (queda de pressão), equações de suporte como as de predição de propriedades físicas e correlações termodinâmicas para a predição de equilíbrio de fases, e de escoamento para ambas as fases (líquida e vapor) são apresentados e resolvidos por técnicas numéricas adequadas. As predições serão comparadas com dados experimentais.

1.1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

Para o desenvolvimento deste simulador, sendo o objetivo principal desta pesquisa, foi imprescindível uma série de etapas. Assim, no presente documento são apresentados no Capítulo 2 a revisão bibliográfica que cobre aspectos do panorama atual de reserva de óleos, esquemas de refino e tecnologias de *upgrading* dos óleos.

No Capítulo 3 é realizada uma análise das tecnologias de coqueamento retardado, seus processos, variáveis de operação, descrição do equipamento fundamental de operação, o forno reacional, e, ainda foi elaborada uma caracterização das cargas destes processos. Finalmente a cinética que representa o fenômeno de craqueamento térmico foi estudada.

No Capítulo 4 é mostrada uma caracterização do sistema reacional estudando as reações C – C, C – S e C – H, abordando-se a teoria das reações que os hidrocarbonetos sofrem durante o craqueamento térmico e a formação de coque.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados relativos à obtenção dos parâmetros para o modelo reacional.

No Capítulo 6 mostram-se os resultados obtidos com o simulador para Unidade Piloto e os correspondentes a Unidade Industrial se apresentam no Capítulo 7. Por último no Capítulo 8 são apresentados as conclusões e os trabalhos futuros desta pesquisa.

1.2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Esta Dissertação tem como objetivo geral a modelagem determinística, do principal equipamento do processo de craqueamento térmico: o forno reacional. O simulador desenvolvido neste trabalho caracteriza-se por seu grande potencial de aplicação, constituindo uma ferramenta bastante útil para o projeto de novas unidades, estudos de otimização das condições operacionais, para uma eventual utilização em algoritmos de otimização e controle.

Dentro dos objetivos específicos encontram – se:

1. Caracterização do sistema reacional através da proposição de mecanismos reacionais com reações predominantes e modelagem do sistema reacional através de pseudocomponentes e “*lumps*”;
2. Obtenção dos parâmetros cinéticos para o modelo reacional através da utilização de dados experimentais da PETROBRAS;
3. Desenvolvimento dos modelos matemáticos para Unidades Piloto da PETROBRAS através dos balanços de Massa e Energia, Propriedades Físico-Químicas, Perdas de Carga e Cálculo da Distribuição de Fases (Líquida e Gasosa);
4. Desenvolvimento de Modelo para Unidade Industrial, considerando os processos no forno de coqueamento retardado e de viscorredução;
5. Desenvolvimento dos Simuladores para as Unidades Piloto e Industrial

CAPÍTULO 2

O PETRÓLEO: ESQUEMAS DE REFINO, RESERVAS E TECNOLOGIAS DE *UPGRADING*

2. O PETRÓLEO: ESQUEMAS DE REFINO, RESERVAS E TECNOLOGIAS DE UPGRADING.

Neste capítulo são descritas as generalidades do petróleo, atualmente a principal fonte de energia, esquemas de refino, suas reservas no mundo e no Brasil, e posteriormente sobre as tecnologias de maximização de recuperação de leves presentes nos fundos residuais do mesmo.

2.1 ESQUEMAS DE REFINO NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, aromáticos e contaminantes tais como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. As variações destas misturas de acordo com a maior profundidade do poço fazem com que as propriedades físicas do petróleo variem.

A prospecção do petróleo pode ser feita por métodos geológicos e geofísicos. Geralmente são mais empregados os métodos geofísicos uma vez que os geológicos não podem ser usados freqüentemente devido à forma do terreno. Dentro dos métodos geofísicos encontram-se os métodos de Gravidade, Magnético, Sísmico, Eletromagnético e Radioativo. Depois de localizar o poço, o mesmo é perfurado e o petróleo é extraído, tendo que passar pelo processo de refino, (SPEIGHT, 2006).

O processo de refino tem como objetivo transformar os petróleos em seus derivados tais como gasolinas, óleos diesel, etc. Os diferentes tipos de refinarias estão constituídos por uma série de processos, os quais envolvem separações físicas ou transformações químicas, modificando-se as características das matérias primas até obter os produtos desejados.

Este conjunto de processos é denominado ESQUEMA DE REFINO e é variável de acordo com o tipo de cru processado e o objetivo de produção. Desta forma os esquemas de refino podem ser de três tipos:

- **Refinarias Destiladoras:** Neste esquema, os crus são destilados e os produtos obtidos tratados para que cumpram com as especificações exigidas. É o mais antigo dos esquemas e tem como objetivo atender a demanda de óleo combustível (*fuel oil*). Hoje em dia tende a desaparecer e só é empregado em casos especiais.

- **Refinaria com conversão:** Neste esquema, devido à redução na demanda de óleo combustível tornou-se necessário incorporar processos para conversão de resíduos (fundos da destilação atmosférica e ao vácuo) a outros produtos comercializáveis. (ver Figura 2.1)

- **Refinaria com conversão profunda:** é a última etapa de desenvolvimento e permite operar uma refinaria com produção minimizada ao máximo de óleo combustível, conforme mostrado na Figura 2.2.

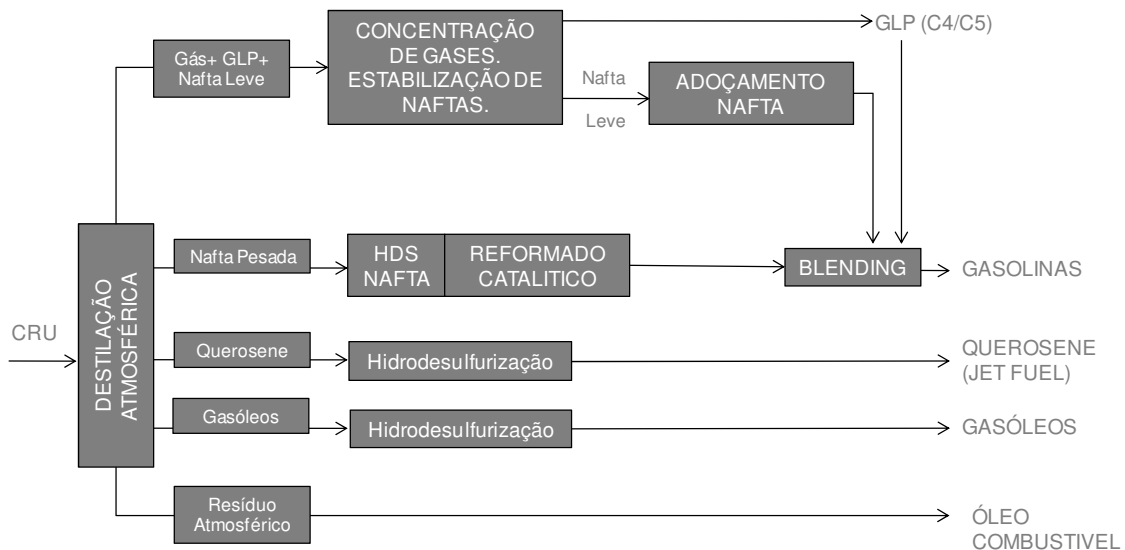


Figura 2.1 Esquema de refino das Refinarias com conversão (PRIETO, 2004)

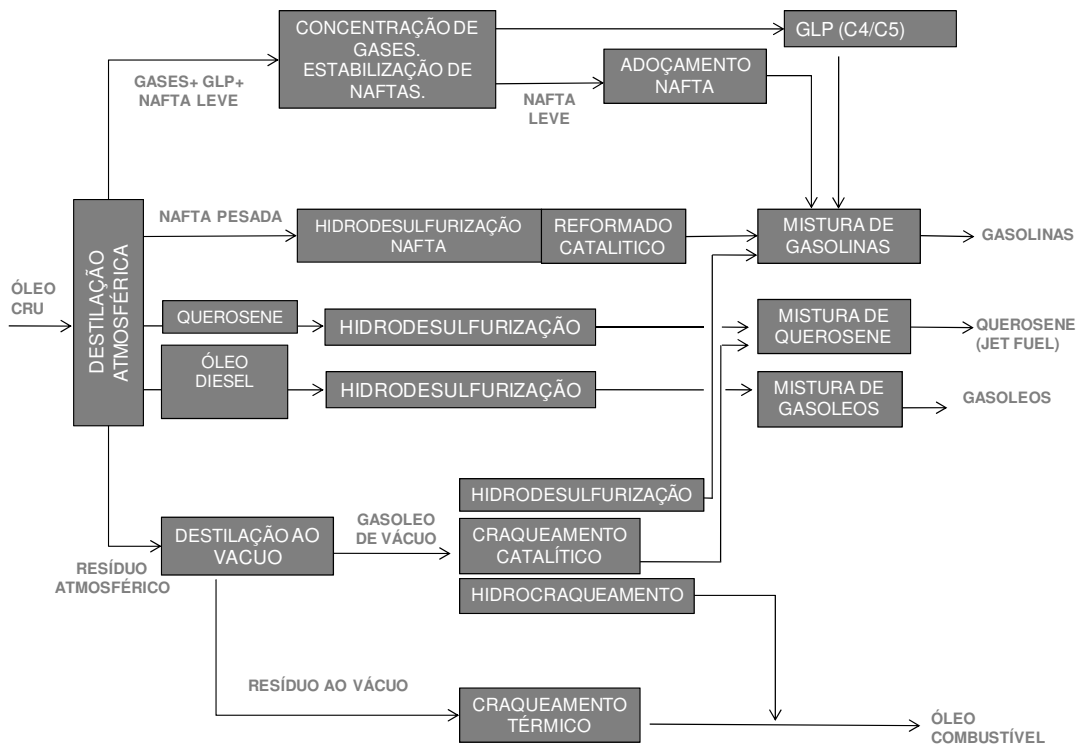


Figura 2.2 Esquema de refino das Refinarias com conversão profunda (PRIETO, 2004)

A maioria das refinarias opera sob o esquema de conversão e conversão profunda, já que este incorpora todas as unidades básicas, além das unidades de craqueamento catalítico, hidrocraqueamento e alquilação, e também, as unidades de craqueamento térmico, que transforma uma fração de pouco valor, que é produzida de forma inevitável no processo de refino, em produtos mais nobres, tais como GLP, gasolina, nafta e óleo diesel.

2.2 RESERVAS DO PETRÓLEO: NO BRASIL E NO MUNDO.

As reservas de petróleo no mundo encontram-se distribuídas como se mostra na Figura 2.3, sendo o Oriente Médio o maior detentor de reservas no mundo com 61%, o segundo lugar é ocupado pela Europa e Ex-União Soviética, com aproximadamente 12%, seguido pela África e América Central e do Sul, em torno de 9% e, finalmente, Ásia-Pacífico com uns 3%.

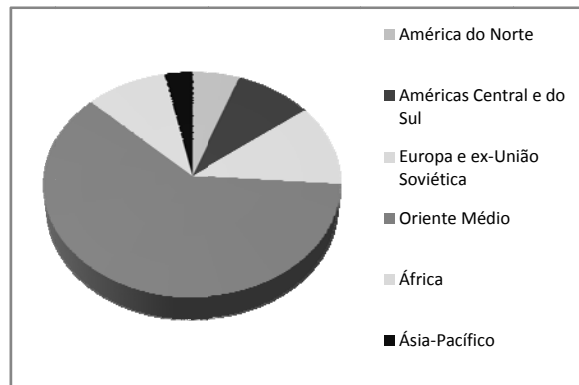


Figura 2.3 Reservas de Petróleo no mundo. Fonte: ANP (2009)

Na Figura 2.4, são mostradas as reservas no Brasil, aquelas conhecidas como provadas (reservas comercialmente recuperáveis, estimadas a partir de dados geológicos e/ou engenharia, com elevado grau de certeza) e as reservas totais em mar e terra, em milhões de barris (Figura 2.5). Pode-se observar nas figuras, que a maioria das reservas encontra-se *offshore*, ou seja no mar.

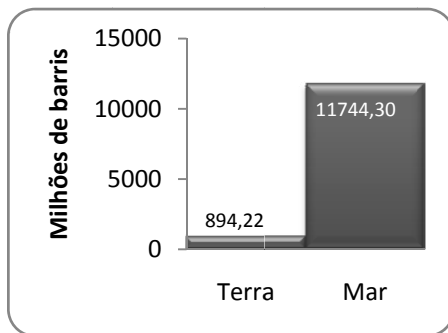


Figura 2.4. Reservas Provadas. Fonte: ANP (2009)

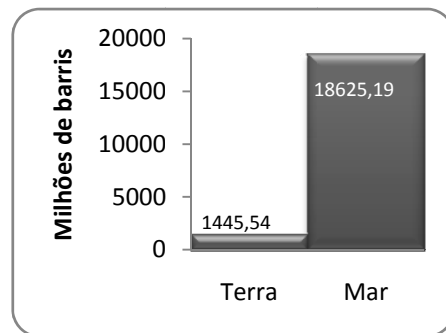


Figura 2.5 Reservas Totais. Fonte: ANP (2009)

Os diversos tipos de óleos existentes na natureza apresentam diferentes valores de densidade, a qual possibilita inferir como o fluido ira-se comportar durante o processo de produção, ou seja, durante o escoamento dentro do reservatório e em tubulações.

A indústria de petróleo utiliza o grau API ($^{\circ}$ API) para classificar o óleo em leve, médio, pesado e ultra pesado. Quanto maior o valor do grau API, mais leve é o petróleo. Como consequência, maior será seu valor. Na Tabela 2.1 são apresentados os tipos de óleo, segundo o grau API.

Tabela 2.1. Classificação dos petróleos segundo o $^{\circ}$ API.

DENSIDADE ($^{\circ}$API)	TIPO DE ÓLEO
> 30	Leve
22 – 30	Médio
< 22	Pesado
< 10	Ultra pesado

Fonte: ONIP (26/02/2009)

As quantidades de produtos geralmente requeridas pelo mercado são apresentadas na Figura 2.6, onde a porcentagem de leves alcança 61% (entre destilados e gasolinas) e a porcentagem de fundos residuais é de só 13%. Logo, a demanda por produtos de petróleo de alto valor tais como, destilados médios, gasolinas e óleos lubrificantes está em ascenso, enquanto a demanda por produtos de baixo valor, tais como, óleos combustíveis e resíduos está diminuindo, levando à necessidade de maximização destes produtos líquidos (RANA et al., 2007).

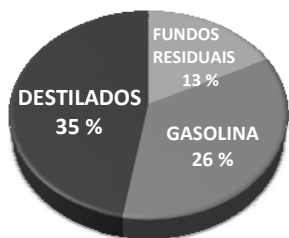


Figura 2.6 Demanda de produtos pelo mercado

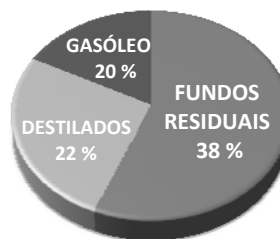


Figura 2.7 Distribuição de produtos para o óleo Maya

No entanto, os rendimentos dos produtos leves obtidos a partir dos óleos pesados representam uma porcentagem relativamente baixa como é representado na Figura 2.7 e os produtos pesados de baixo valor possuem rendimentos maiores.

A maior parte dos recursos de petróleo do mundo corresponde a hidrocarbonetos viscosos e pesados, como apresentado na Figura 2.8. Do total das reservas mundiais, 70% correspondem à soma dos óleos pesados, ultra pesados e betume, restando em torno de aproximadamente 30% de óleos convencionais. O problema é que a ocorrência de óleos pesados vem aumentando sensivelmente e existem previsões econômicas de que para o ano 2025, o óleo pesado seja a principal fonte de energia (GONÇALVES e SILVA, 2007, GONÇALVES et al., 2007, JIA et al., 2009).

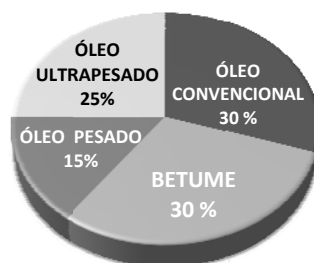


Figura 2.8 Estimativas dos recursos de petróleo no mundo (GONÇALVES e SILVA, 2007)

2.3 TECNOLOGIAS DE UPGRADING DOS ÓLEOS.

O refino do petróleo se encontra em uma nova etapa devido à diminuição nas reservas dos óleos leves; desta forma os processos de destilação atmosférica e a vácuo produzirão maiores quantidades de resíduo (aproximadamente 40% do total de óleo processado).

Levando em conta a necessidade de suprir a demanda do mercado, obter os maiores rendimentos dos resíduos e de fazê-los rentáveis (devido a que o preço do petróleo apresenta um aumento contínuo) é necessário desenvolver tecnologias para realizar o *upgrading* destas frações do petróleo.

As tecnologias para fazer o *upgrading* de matérias primas tais como óleo pesado, betume e resíduos podem ser divididos de um modo geral em (JOSHI et al., 2008, SPEIGHT, 2006):

-Rejeição de carbono: redistribui hidrogênio entre vários componentes, resultando em frações com altas proporções atômicas H/C e frações com baixas proporções atômicas H/C. Os processos empregados são: viscorredução, craqueamento catalítico fluidizado e coqueamento.

- Adição de hidrogênio: envolvem reações das matérias primas pesadas com fontes externas de hidrogênio que resulta em um aumento geral na proporção H/C. Realizado com hidrocoqueamento, hidroconversão catalítica em leito fixo, hidroviscorredução, hidropirólise e pirólise.

- Processos de separação: Envolve separação física e não tem conversão química. O processo empregado é desasfaltação com solventes.

Na Tabela 2.2 é apresentada a capacidade mundial de processamento de resíduos do petróleo, e pode-se observar que o *upgrading* é feito em maior proporção (cerca de 63%) com processos térmicos, viscorredução e craqueamento térmico.

Tabela 2.2 Capacidade mundial de processamento de resíduos. (JOSHI et al., 2008)

PROCESSO	EUA	JAPÃO	EUROPA	RESTO DO MUNDO	TOTAL
<i>Térmico</i>					
-Viscorredução	6,5	1	108,5	82,5	198,5
- Coqueamento	93	3	31,5	61	188,5
Desasfaltação	13	1	0,5	5	19,5
<i>Hidroprocessamento</i>	30,5	30,25	9	49,75	119,5
FCC	31,5	12,5	10,5	37	91,5
<i>Total (MMTPA)¹</i>	<i>174,5</i>	<i>47,75</i>	<i>160</i>	<i>235,25</i>	<i>617,5</i>

¹ Milhões de toneladas métricas por ano

CONCLUSÕES:

- Pelo fato do mercado demandar maior quantidade de produtos leves, e lembrando que a maioria das reservas de petróleo no mundo é de tipo pesado, é necessário que as refinarias adequem seus esquemas de refino, visando a maximização em seus processos, para obter as maiores quantidades de leves presentes neste tipo de óleos; pois a capacidade que a planta de refino possua para converter frações pesadas de baixo valor em frações leves de alto valor agregado, tem influencia direta na sua rentabilidade.

CAPÍTULO 3:
CRAQUEAMENTO TÉRMICO

3. CRAQUEAMENTO TÉRMICO

Neste capítulo é feita uma descrição da viscorredução e do coqueamento retardado, as quais são empregadas para realizar o *upgrading* das frações residuais do petróleo, tais como fundos de vácuo e atmosférico, sendo estes os mais importantes dos processos de Craqueamento Térmico. As duas tecnologias utilizam o forno reacional para proporcionar as temperaturas e deste modo realizar o craqueamento térmico. Sendo assim, o forno reacional será descrito aqui neste capítulo.

3.1 VISCORREDUÇÃO

Viscorredução é um processo térmico não catalítico que converte resíduos atmosféricos e de vácuo em gás, nafta, destilados e betume. O processo de viscorredução reduz a quantidade de diluente requerido para especificar o óleo combustível e diminui as quantidades de óleo combustível produzido.

A conversão destes resíduos é realizada pelo aquecimento dos resíduos a altas temperaturas em um forno reacional. O material passa por uma zona de imersão localizada também no forno ou em um tambor externo, sob condições apropriadas de temperatura e restrições de pressão para obter os produtos desejados. O efluente aquecido é subsequentemente resfriado para deter a reação (NEGIN e TINE, 2004).

Com os atuais óleos crus pesados processados nas refinarias e a alta demanda de produtos destilados, a viscorredução oferece uma capacidade de conversão de baixo custo para produzir gás e destilados presentes ainda nos resíduos, simultaneamente a redução da viscosidade do óleo combustível (NEGIN e TINE, 2004).

Quando é empregada uma unidade de viscorredução para o *upgrading* de correntes de resíduo, os seguintes objetivos são tipicamente definidos (NEGIN e TINE, 2004):

- Diminuição da viscosidade de correntes residuais que irá reduzir as quantidades de destilados de alta qualidade necessários para produzir um óleo combustível que cumpra com as especificações comerciais;
- Conversão de uma porção da alimentação residual em produtos destilados;
- Redução da produção de óleo combustível enquanto é reduzido também o ponto de fluidez e viscosidade;

3.1.1 VARIÁVEIS DO PROCESSO

As variáveis fundamentais no processo de viscorredução são temperatura, pressão e tempo de residência. O incremento de qualquer destas três variáveis resultará em um incremento geral na severidade operacional, também chamada de grau de conversão. Para alcançar uma determinada severidade, estas variáveis podem ser manipuladas, dentro de limites operacionais para ao mesmo tempo garantir o desempenho desejado e operação segura dos equipamentos de processo.

Um incremento nos rendimentos de destilados e hidrocarbonetos gasosos pode ser efetuado pelo incremento da severidade da viscorredução, por exemplo, através do aumento da temperatura na saída do forno. Aumentando a severidade da unidade resultará também em uma redução do diluente requerido para que o óleo combustível atinja as especificações requeridas. Não obstante, altas severidades farão com que os óleos pesados destilados se alterem e venham a craquear em componentes leves. Estes óleos pesados atuam como solventes dos constituintes asfálticos. Então, os constituintes asfálticos tenderão a precipitar e formar depósitos de coque nos tubos do forno, limitando a severidade (DENTE et al., 1995, NEGIN e TINE, 2004, STORM et al., 1997).

3.1.2 CONFIGURAÇÕES DE VISCORREDUÇÃO

O processo de viscorredução pode ser realizado mediante duas tecnologias, sendo que a principal variação entre elas consiste no local onde ocorrem as reações de craqueamento térmico e nas condições de operação das variáveis de operação.

3.1.2.1 Tecnologia Coil

As viscorredutoras que operam sob esquema *Coil* trabalham com altas temperaturas e baixos tempos de residência, sendo também conhecidas como um processo de alta temperatura e curto tempo de residência (HTST, sua sigla em inglês).

As condições de operação para as variáveis operacionais são as seguintes: temperaturas de craqueamento no forno de 455 – 510 °C, pressão de 50 – 300 psi e tempo de residência de 2 – 5 min (JOSHI et al., 2008, SPEIGHT, 2006).

A alimentação, que são os fundos das colunas atmosféricas ou correntes de fundos da coluna ao vácuo entram no forno reacional onde são submetidos às temperaturas especificadas para que iniciem as reações de craqueamento. As correntes oriundas do craqueamento alimentam a coluna de fracionamento, onde os leves separados saem pelo topo onde são resfriados e passam por um tanque de separação onde são obtidos os gases (C₁ – C₄) tais como naftas e líquidos como a gasolina (Figura 3.1).

Pelo fundo da coluna de fracionamento são obtidos os resíduos craqueados, que finalmente são convertidos em óleo combustível ao ser adicionado o diluente que determina a qualidade do mesmo. Na parte lateral, a coluna tem um reciclo de óleo combustível com a finalidade de obter o perfil de temperatura nela e melhorar o fracionamento da nafta.

O processo de *Quench* é usado para terminar as reações de craqueamento térmico, utilizando os fundos da coluna de fracionamento. Estas reações ocorrem na fase líquida e são ligeiramente endotérmicas (192 kcal kg^{-1}) (FILHO e SUGAYA, 2001).

A maior vantagem da tecnologia *Coil* é a dupla área de combustão no forno o que proporciona um melhor controle do material que está sendo aquecido e a remoção do coque depositado nos tubos é realizada com maior facilidade usando a tecnologia de queima do coque com uma corrente de vapor – ar (steam – air decoking) (NEGIN e TINE, 2004, SPEIGHT, 2006).

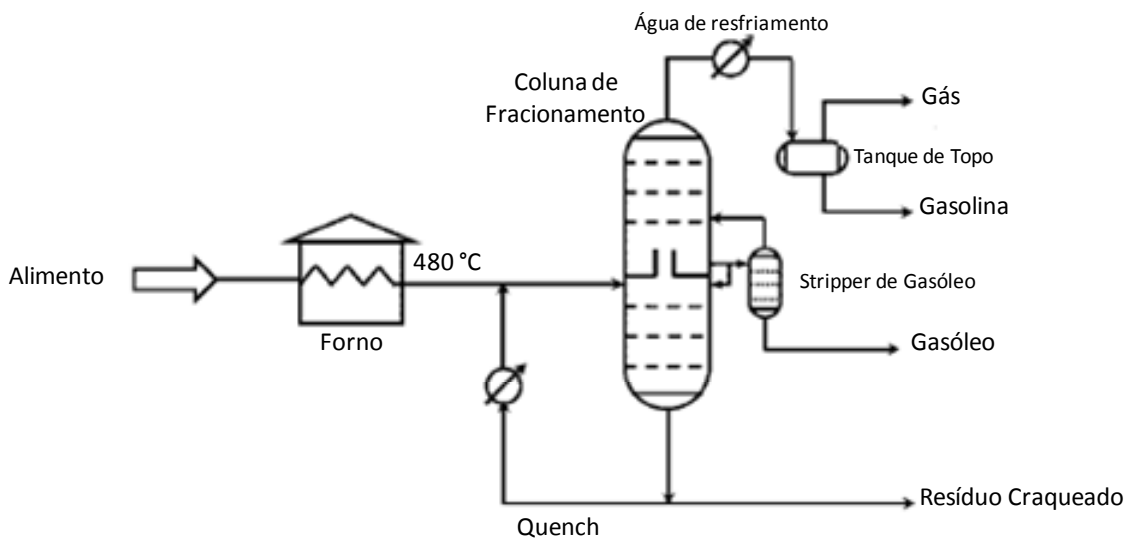


Figura 3.1. Diagrama de fluxo do processo de Viscorredução Tecnologia Coil (JOSHI et al., 2008)

3.1.2.2 Tecnologia Soaker

A tecnologia *Soaker* é apresentada na Figura 3.2. Caracteriza-se por operar com baixas temperaturas e altos tempos de residência (LTHT, sua sigla em inglês); logo as viscorreductoras que têm a configuração *Soaker* consomem menores quantidades de energia para uma mesma severidade que em uma *Coil* (SPEIGHT, 2006).

A alimentação é bombeada através de trocadores de calor antes de entrar no forno onde o resíduo é aquecido até as temperaturas de craqueamento requeridas, aproximadamente a 450°C por um período de 2 – 3 minutos enquanto os resíduos passam pelos tubos do forno. O efluente aquecido é enviado para o tambor *Soaker* e ali a maioria do craqueamento térmico e redução da viscosidade ocorrem sob condições controladas. O tempo de residência no *Soaker* é de 15 -25 minutos, e a temperatura diminui axialmente de 10 – 20 °C devido à natureza endotérmica das reações de craqueamento (JOSHI et al., 2008).

A pressão no *Soaker* pode ser ajustada o que resulta em uma variação no tempo de residência e na quantidade de pesados que estão presentes na fase líquida. Desse modo, provém a possibilidade de alcançar a seletividade ótima. O efluente do *Soaker* é resfriado e enviado para a coluna de fracionamento na qual é fracionado em gás, nafta, óleo combustível e resíduos craqueados (SPEIGHT, 2006).

Segundo Joshi (1998), as vantagens de operar as viscorredutoras sob este esquema incluem:

- As operações a baixas temperaturas e baixa conversão no forno fazem que o acúmulo de coque seja bem mais lento, assim os incrementos nas temperaturas de parede são três vezes menores que os da tecnologia *Coil*;
- O consumo de combustível é de aproximadamente 70% dos utilizados na tecnologia *coil*, alcançado também às baixas temperaturas. Este baixo consumo reduz também as grandes quantidades de vapor geradas;
- A seletividade do craqueamento da carga, devido às baixas temperaturas, permite só o craqueamento das moléculas maiores e as moléculas já craqueadas permanecem sem alteração;
- A menor formação de coque resulta em produtos mais estáveis, permitindo que o tempo de campanha seja de até 18 meses.

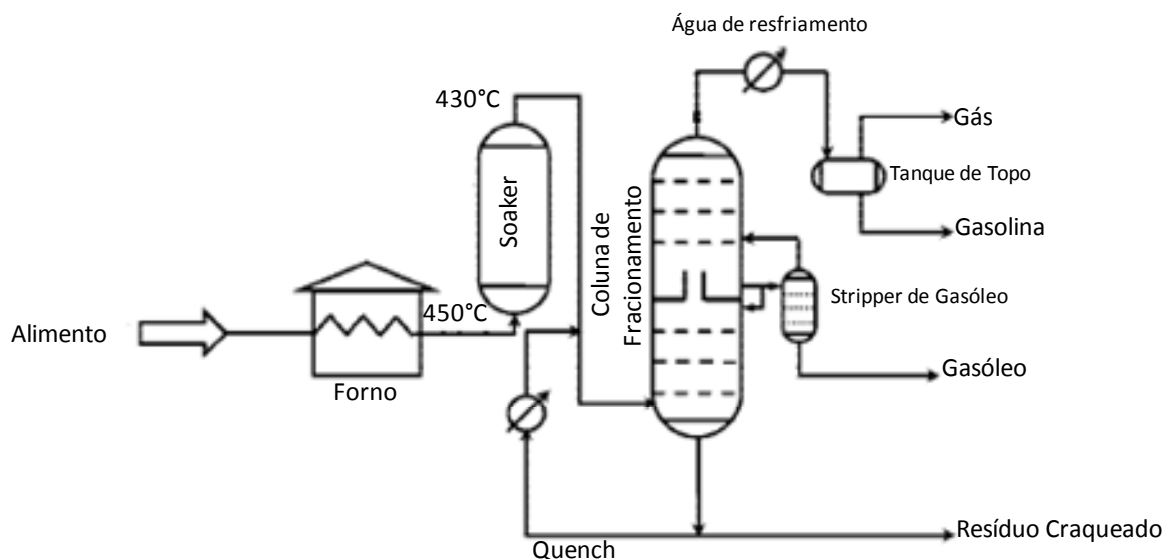


Figura 3.2. Diagrama de fluxo do processo de Viscoresdução Tecnologia Soaker (JOSHI et al., 2008)

Até agora não foi descrito o equipamento no qual ocorrem as reações de craqueamento térmico, então o *Soaker* pode ser considerado como um reator de coluna borbulhante, no qual a fase gasosa é constituída por gás produto e componentes vaporizados de baixa ebulição que estão presentes em forma de bolhas, em uma ampla faixa de tamanhos.

A coluna opera em um regime heterogêneo, onde as concentrações da fase gasosa variam na direção axial e radial, contrário ao regime homogêneo, onde as concentrações são uniformes nas duas direções. O grau de uniformidade das bolhas do gás tem repercussões diretas sobre o desempenho das colunas borbulhantes. Por exemplo, uma não uniformidade radial e axial na fase gasosa resulta em uma corrente turbulenta de líquido com um fluxo ascendente na região central e um fluxo descendente na região perto das paredes do *Soaker* como é apresentado na Figura 3.3.

As bolhas têm velocidades de circulação da ordem de 0,3 – 3 m/s, e como resultado de tal intensa circulação, a fase líquida permanece em completa retro mistura o que influencia a instabilidade dos resíduos craqueados. Para evitar o indesejável retorno do produto são instalados pratos perfurados no interior do *Soaker*.

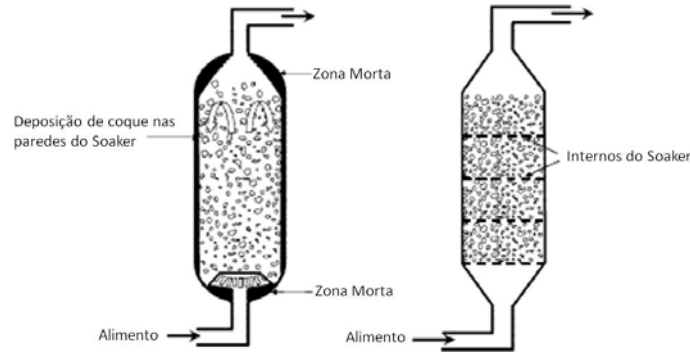


Figura 3.3. Tambor – Soaker (JOSHI et al., 2008)

3.2 COQUEAMENTO RETARDADO

O coqueamento retardado é um importante processo de conversão de resíduo também chamado processo de fundo de barril e tem como objetivo processar de forma econômica resíduos de petróleo, especialmente resíduos de vácuo, transformando-os em produtos leves de valor agregado como nafta e diesel e, se possível produzir coque de certas qualidades desejadas (FEINTUCH e NEGIN, 2004, SAWAKAR et al., 2007).

Os fatos que fazem atrativo o processo de coqueamento retardado são que em condições operacionais adequadas, pode operar com resíduos atmosféricos e/ou de vácuo, que além de realizar a valoração do petróleo e obter os produtos desejados, possibilita a obtenção de coque com grau combustível que compete com o carvão em diversas aplicações combustíveis industriais e que não produz resíduos líquidos que precisem de armazenamento (SAWAKAR et al., 2007).

3.2.1 VARIÁVEIS DO PROCESSO

Basicamente são três variáveis as quais contribuem com a qualidade dos rendimentos do coqueamento retardado (FEINTUCH e NEGIN, 2004):

- *Temperatura de saída*: é empregada para controlar o conteúdo de material volátil combustível (VCM) do coque produzido, o que determina a qualidade do coque.

Tendo em conta que o processo de coqueamento retardado é regido por reações endotérmicas, o forno fornece o calor necessário para promover as reações de coqueamento; se a temperatura é muito baixa, as reações de coqueamento não evoluem o suficiente e ocorre a formação de breu e coque brando. Quando a temperatura é muito alta, o coque gerado geralmente é bem duro e difícil de remover dos tambores de armazenamento de coque com equipamentos hidráulicos.

- *Pressão*: pode variar de acordo com a finalidade para a qual este está operando, se é para produção de coque tipo combustível apresenta valores de 150 lb/in² e se opera em condições normais é possível trabalhar com 15 lb/in², o que faz mais econômica a operação da planta.

- *Razão de Reciclo*: principalmente usado para controlar o grau de conversão de gasóleo pesado produto em coque e frações mais leves, entre outros usos. Em geral, as refinarias operam a uma taxa de reciclo tão baixa quanto permita a qualidade do produto e a operação da unidade.

3.2.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

A Figura 3.4 exhibe o esquema geral de uma unidade de coqueamento retardado. A carga é alimentada diretamente no fundo da coluna de fracionamento, onde é aquecida e as frações leves são removidas como correntes laterais. Os fundos e o reciclo provenientes da coluna de fracionamento são aquecidos em um forno cuja temperatura de saída varia de 480 –

515°C e a pressão de 0,1 – 0,4 MPa. O produto aquecido entra em um dos pares de tambores de coque, onde seguem as reações de coqueamento. Os produtos craqueados saem como uma corrente de topo e os depósitos de coque se formam no interior do tambor. Para poder-se realizar uma operação contínua são usados dois tambores para cada forno, enquanto um está alinhado ao processo, o outro fica em processo de descoqueamento. O tempo de enchimento gira em torno de 24 horas e a velocidade de formação de coque gira em torno de 0,6 m/ h, mas depende da velocidade espacial no interior dos tambores, e este material com as temperaturas de operação é completamente carbonizado e desenvolve canais preferenciais através dos quais o líquido e os gases podem passar e seguir o caminho para a fracionadora principal, onde são separados os gases (propano, propeno, butano, buteno) e a nafta, que precisa de mais uma operação para a estabilização.

A recirculação de óleo combustível é necessária para prevenir que frações pesadas sejam arrastadas para o topo e altere os produtos do processo (FEINTUCH e NEGIN, 2004, SAWAKAR et al., 2007, SPEIGHT, 2006).

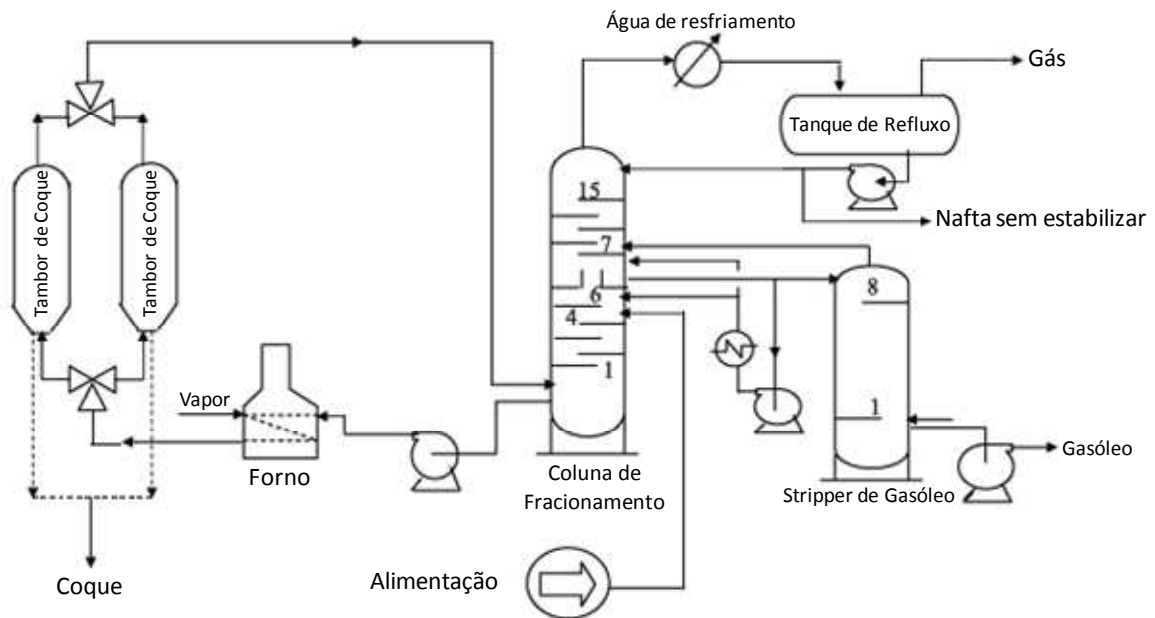


Figura 3.4. Diagrama de fluxo do processo de coqueamento retardado. (SAWAKAR et al., 2007)

O coque formado dentro dos tambores é removido mediante o seguinte procedimento (SAWAKAR et al., 2007, SPEIGHT, 2006):

- Os depósitos de coque são resfriados com água;
- Uma das cabeças dos tambores é removida para permitir a perfuração de um buraco através do centro do depósito;
- Um dispositivo hidráulico de corte, o qual utiliza múltiplos jatos de água à alta pressão, é inserido dentro do buraco e o coque úmido é removido do tambor.

3.3 FORNO REACIONAL

O forno reacional é o equipamento mais importante dos processos de craqueamento térmico, pois é ele o encarregado de aquecer os resíduos de vácuo ou atmosférico rapidamente para desencadear as reações de craqueamento sem formação prematura de coque (SAWAKAR et al., 2007).

Embora os fornos sejam compostos de três seções importantes: zona de radiação, zona de convecção e chaminé, existem vários tipos de fornos, a saber, de cilindro vertical, tipo caixa de tubos verticais, parede radiante, de dupla zona de aquecimento e tipo cabine de tubos horizontais. Na revisão bibliográfica apresentada pode ser notado que o projeto de novos fornos consiste de uma configuração de dupla zona de aquecimento e cabine de tubos horizontais. Nesta configuração, a forma da secção de radiação é similar a um paralelepípedo, sendo o maior comprimento horizontal. Os tubos são colocados horizontalmente sobre as paredes laterais mais longas, de tal forma que se alinham com as paredes e o teto inclinado. Os queimadores estão localizados no piso ou na parte inferior das paredes onde não existem tubos (HUGHES et al., 2004, KARIMZADEH et al., 2007, Mateus, 2006, SAWAKAR et al., 2007, TRAMBOUZE, 1999).

O costado ou superfície exterior do forno é constituído por pranchas de aço-carbono e está protegida do exterior por camadas de pintura de alumínio com silicone que suporta até 500°C. Os fornos estão revestidos na parte interior por uma parede refratária, para evitar a perda de calor e proteger das altas temperaturas e da corrosão que é gerada pelos gases de combustão ao esfriar-se.

A posição dos queimadores determina, em certa medida, a eficiência deste equipamento. Assim, quando eles estão nas paredes a primeira redução de custo é obtida à custa de um menor rendimento, mas em condições iguais, a combustão do forno é 25% mais ativa com queimadores no piso. O principal objetivo do queimador é dar calor uniforme ao produto que flui pelos tubos para obter um perfil estável de temperatura. Isto é possível de ser obtido ao se trabalhar com quantidades específicas de ar e combustível, e misturando-os na forma mais homogênea possível. O calor gerado ao longo do forno depende principalmente do comprimento das chamas; o comprimento é determinado pelo grau de mistura do gás combustível e ar (HAN et al., 2006, TRAMBOUZE, 1999).

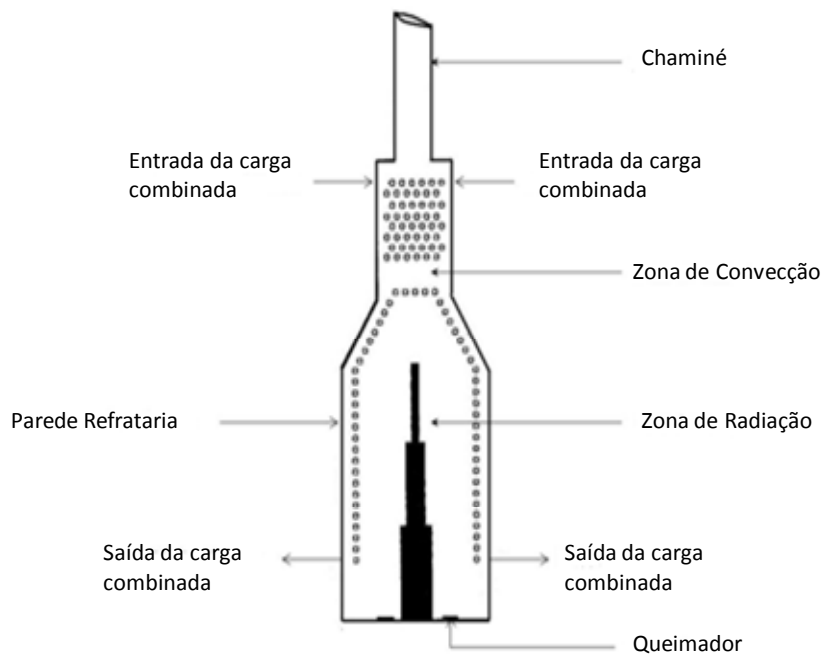


Figura 3.5. Forno Industrial (TRAMBOUZE, 1999)

A Figura 3.5 exhibe como o escoamento da carga ocorre de cima para baixo, a alimentação entra pelo topo do forno nos tubos diretamente à zona de convecção. A carga percorre os tubos até chegar à zona de radiação aonde as temperaturas chegam perto das condições das reações de craqueamento térmico. O escoamento em sentido oposto aos gases de combustão assegura um aquecimento gradativo e evita a ocorrência de picos prematuros de temperatura (KARIMZADEH et al., 2007, Mateus, 2006).

O custo desta unidade varia de 10 – 30 % da inversão total da planta e a carga térmica normalmente esta na faixa de 5 – 50 MW (JEGLA, 2008, STEHLÍK et al., 1996).

Sabendo que o forno é o “coração” dos processos de craqueamento térmico é muito importante garantir uma ótima operação deste equipamento para garantir um longo tempo de campanha obtendo altas conversões e baixos custos.

O tempo de operação é reduzido pela deposição de carbono nos tubos do forno, pois o processo de craqueamento térmico sempre vai estar acompanhado pela formação do coque, como foi apresentado na teoria da conversão térmica. O coque deposita-se sobre as paredes dos tubos e afeta a operação com aumentos e reduções na pressão, redução na transferência de calor, pontos quentes, corrosão e carbonização. Todos estes fatores fazem com que os tempos previstos de operação sejam menores devido à necessidade de parar a planta de craqueamento para executar a limpeza dos tubos do forno no menor tempo para entrar em funcionamento o mais rápido possível (NIAEI et al., 2004).

3.3.1 SIMULADORES COMERCIAIS

Como tem sido explicado, a unidade principal dos processos de craqueamento térmico expostos é o *Forno*, onde o processo de deposição do coque é o maior limitante das campanhas nas unidades. Assim sendo, nota-se a necessidade de desenvolver um simulador para as unidades da REPLAN que permita calcular e prever a eficiência, otimizar condições operacionais, estudar modificações em equipamentos existentes para ampliar sua capacidade e/ou para

resolver problemas operacionais, analisar a tendência da formação do coque, otimizar o controle, prever efeitos de pré-aquecimento de carga, mudança de combustível, injeção de vapor e mudança e carga.

Simuladores comerciais tais como: FIHR e FRNC-5 podem realizar este tipo de avaliações, entretanto, o valor por uma cópia destes softwares pode ser de cerca de US\$70.000, que além de ser um valor razoavelmente elevado, precisa ser adaptado as condições da planta. Estes tipos de simuladores adotam simplificações que resultam em grande economia de tempo computacional e geram resultados satisfatórios em casos que não há reação química. Os fornos das unidades de coque e viscorredução podem ser calculados por estes simuladores mediante a utilização de arquivos de dados em que os efeitos da reação sejam incorporados as matrizes de distribuição de fases e propriedades físicas fornecidas ao programa. O cálculo é iterativo, uma vez que não se conhece como a reação avança ao longo da serpentina de aquecimento antes que o forno tenha sido calculado. Para que se tenha este conhecimento, necessário para qualquer simulador é preciso caracterizar-se as correntes de entrada (carga) e ter-se um software que permita a incorporação das cinéticas das reações.

3.4 CARACTERIZAÇÕES DAS CARGAS PARA VISCORREDUÇÃO E COQUEAMENTO RETARDADO

3.4.1 SATURADOS:

Estes componentes têm um número médio de carbono na faixa de C_{38-50} com conteúdo relativamente baixo de heteroátomos. Estudos estruturais mostram que eles consistem de cadeias longas alquilas com poucos ou insignificantes naftenos e anéis aromáticos.

O valor do resíduo de micro carbono, (análise da quantidade de carbono resíduo depois da pirólise, este análise é uma modificação à análise de RCC) reportado é insignificante (quase 0 %, em peso), o qual indica que estas frações são completamente voláteis e não podem produzir diretamente coque.

3.4.2 AROMÁTICOS:

Foi encontrado que os aromáticos têm um número de carbono na faixa de C_{41-53} . Estas são estruturas simples comparadas com resinas e asfaltenos, tendo baixos conteúdos de heteroátomos e valores de RMC de aproximadamente 3,7 % ,em peso.

3.4.3 RESINAS:

Estes são componentes viscosos, pegajosos e voláteis para ser destilado com hidrocarbonetos. Estruturalmente, as resinas consistem de uma apreciável quantidade de conteúdos de carbono (40-53%) com cadeias parafínicas de comprimento médio sobre estruturas naftênicas e anéis aromáticos, e cerca de 2/3 destes átomos de carbono aromáticos não têm pontes.

As resinas atuam como os dispersantes para os compostos asfaltênicos na fase maltênica (CARLO e JANIS, 1992).

3.4.4 ASFALTENOS:

Os asfaltenos são os compostos mais pesados e a classe de componentes mais polares no óleo cru, contendo maiores quantidades de heteroátomos (Oxigênio, Enxofre, Nitrogênio e metais) que o restante dos compostos no óleo cru. Sua cor varia de marrom a preto, são não voláteis e amorfas (RANA et al., 2007, SHEU, 2002).

A estrutura molecular dos asfaltenos tem sido objeto de muitas investigações baseadas em métodos físicos tais como: Infravermelho, ressonância magnética nuclear (RMN), ressonância elétron spin (ESR), Raios X, espectrometria de massas, e químicos como: Hidrogenação, Oxidação, etc, das quais se pode concluir que os asfaltenos são associações de poliaromáticos substituídas com cadeias alquilas de vários tamanhos.

É considerado que a massa molar dos asfaltenos se encontra na faixa de 500-2000 g/mol com um tamanho molecular de 12-24 Å e, geralmente, possuem um ponto de ebulição

maior a 500°C. Estas características são difíceis de medir devido à tendência que têm de associar se entre eles (ASKE, 2002, MARTÍNEZ et al., 1997).

Dois modelos de moléculas de asfaltenos são apresentados nas Figura 3.6 e Figura 3.7, correspondem aos óleos crus Maya (México) e Furrial (Venezuela).

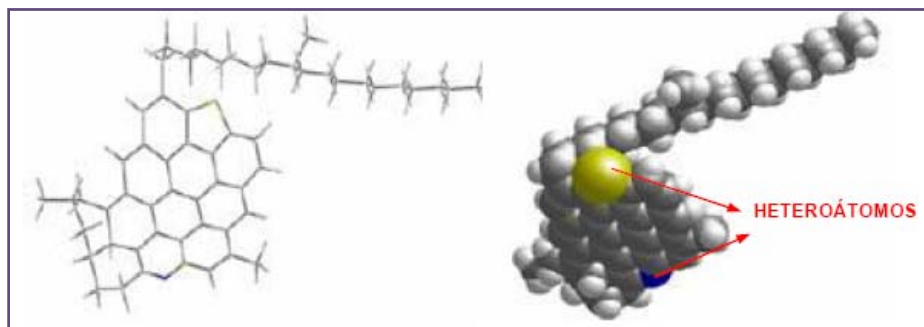


Figura 3.6. Molécula de asfalto do cru Maya (México). (GONZALES e COLMENARES, 2004)

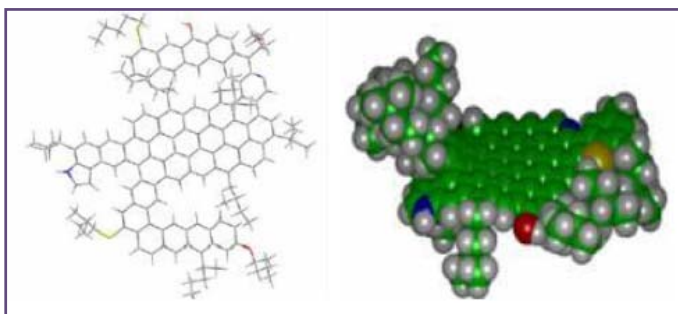


Figura 3.7. Molécula de asfalto do cru Furrial (Venezuela). (GONZALES e COLMENARES, 2004)

Cada molécula de asfaltenos consiste em uma ou mais lâminas aromáticas de monômeros de asfaltenos, com resinas adsorvidas que atuam como surfactantes para estabilizar a suspensão coloidal (STRAUZ, 2001, ASKE, 2002).

A precipitação das moléculas de asfaltenos ocorre devido às moléculas de resinas serem atraídas no interior dos agregados dos asfaltenos por seus grupos finais. Esta atração é o resultado de pontes de hidrogênio entre os heteroátomos e atrações dipolo-dipolo dadas pela

alta polaridade das moléculas de resinas e asfaltenos. Portanto, a parte parafínica das resinas é direcionada para o exterior do agregado criando uma camada não polar, a qual devido às forças esféricas de repulsão não permite o agrupamento de outros agregados (HAMMAMI et al., 1998).

Na Figura 3.8 é apresentada a suspensão coloidal do petróleo, onde os asfaltenos se encontram em um delicado balanço com as outras espécies do petróleo tais como resinas, aromáticos e parafinas; qualquer perturbação desfavorável pode induzir à precipitação dos asfaltenos. Assim, as resinas atuarão separando-se dos asfaltenos com intuito de restabelecer o equilíbrio termodinâmico na solução, aumentando assim a probabilidade para que os asfaltenos se agreguem entre eles até uma eventual precipitação, como pode ser visto na Figura 3.9 (ASKE, 2002, MANSOORI et al., 1987).

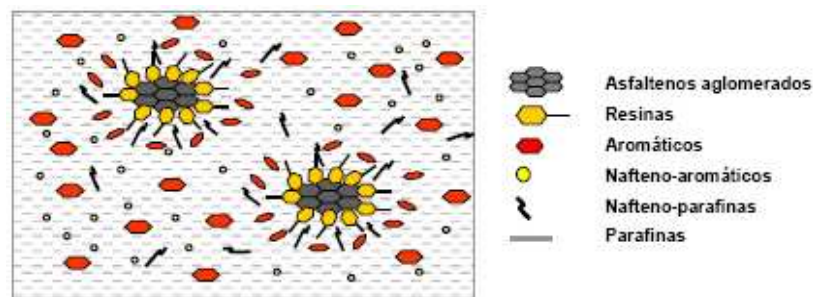


Figura 3.8. Agregado de asfaltenos peptizados pelas resinas. (GONZALES e COLMENARES, 2004, HAMMAMI et al., 1998)

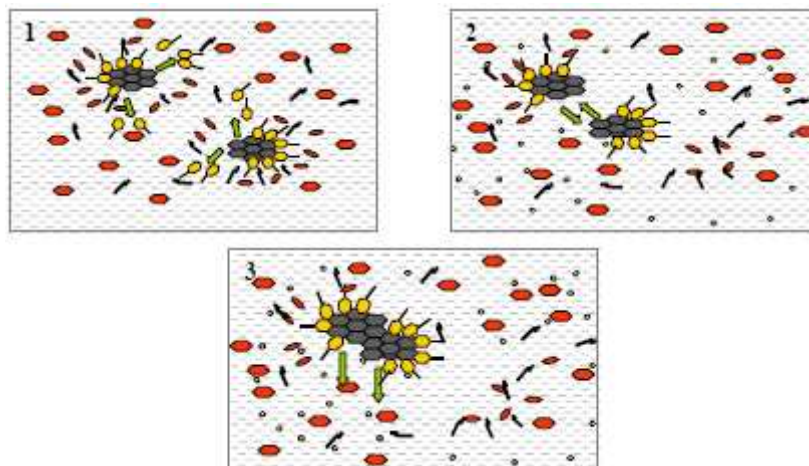


Figura 3.9. Processo de deposição de asfaltenos. (GONZALES e COLMENARES, 2004)

Levando-se em conta que os asfaltenos são os precursores do coque (GONÇALVES et al., 2007, MARTÍNEZ et al., 1997, WANG e ANTHONY, 2003) e que sua precipitação gera problemas nos equipamentos do processo tais como: formação de depósitos de coque nas paredes dos fornos o qual resulta em uma queda de pressão, redução nas taxas de transferência de calor, pontos quentes, corrosão e problemas com as qualidades do óleo cru, por exemplo: cristalização de ceras, emulsificação do óleo cru, e demulsificação. Os efeitos prejudiciais reduzem o tempo de campanha da unidade, a seletividade, perdas de produção e altos custos de manutenção, operação e utilidade (JOSHI et al., 2008, MOHAMADALIZADEH et al., 2008, SHEU, 2002).

3.5 CINÉTICA DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO

As reações de craqueamento, segundo Radmanesh (2008) seguem cinéticas de zero e de primeira ordem e uma relação de tipo Arrhenius:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R \times T} \quad \text{Eq 1}$$

A energia de ativação do craqueamento e formação de coque variam na faixa de 22 até 83 kCal/mol (SCHABRON et al., 2002). A energia de ativação na equação 1 pode apresentar valores de 50 kCal/mol, a qual é a energia para craqueamento térmico para compostos C₁₅, no entanto nesta dissertação foi trabalhado com valores muito mais altos que C₁₅.

Os resíduos contêm um amplo número de componentes orgânicos complexos, e um modelo cinético detalhado que envolva o comportamento de cada um deles não é prático devido principalmente ao elevado número de parâmetros cinéticos. Assim sendo, surgiu à necessidade de incorporar esquemas de *lumps* os quais são agrupados em pseudocomponentes, e são utilizados para agrupar um extenso número de moléculas em um pequeno número delas.

Estes *lumps* podem ser classificados de acordo com seu ponto de ebulição, solubilidade etc (RADMANESH et al., 2008).

O êxito do modelo depende da escolha do número de *lumps*, logo o maior número de *lumps* resulta em predições mais exatas (YAN et al., 2007).

Com base nas variações das propriedades térmicas (em maior parte o ponto de ebulição) nestes componentes, os modelos cinéticos de *lumps* têm sido propostos. Os modelos mencionados podem ser categorizados entre (i) modelos de reação paralela (ii) modelos de reação paralelos – consecutivos. As Tabela 3.1 e 3.2 mostram estas categorias respectivamente (KATARIA et al., 2003).

A principal diferença entre estes é que o produto formado no modelo paralelo-consecutivo poderia sofrer craqueamento térmico adicional (YAN et al., 2007).

A maioria de estudos feitos nesta área tem reportado cinéticas com reações de primeira ordem para o craqueamento térmico das frações residuais do petróleo, embora Martínez, em seu trabalho publicado em 1997, apresentou resultados de uma cinética com reações de segunda ordem, em seus estudos de craqueamento térmico de separação de asfaltenos por liquefação de carvão. De acordo com este trabalho, cinéticas de segunda ordem provém um excelente ajuste para os produtos obtidos na faixa de 425 a 450 °C, embora os dados de coque e óleo + gás se desviam quando as condições experimentais de operação são mais severas (tempo de reação > 30 min e temperatura >475 °C).

CONCLUSÕES:

- Dos processos de *upgrading* dos óleos pesados os mais importantes são o craqueamento térmico retardado e viscorredução, por sua economia tanto em investimento como em operação, além da sua flexibilidade na alimentação, que pode ser resíduos a vácuo e/ou atmosférico.
- As grandes quantidades de asfaltenos presentes nos óleos pesados fazem que quando são atingidas as temperaturas de craqueamento eles se depositem nas tubulações do forno e tenha que ser diminuído o tempo de campanha das unidades de *upgrading* das frações residuais do petróleo.
- Sendo o forno o equipamento mais importante dos processos de craqueamento térmico, é importante estudar os fenômenos de escoamento das fases e deposição dos asfaltenos os quais tem como local de ocorrência os tubos do mesmo.

Tabela 3.1. Modelos Cinéticos Paralelos (KATARIA et al., 2003)

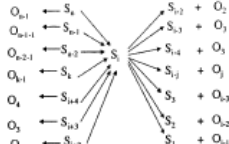
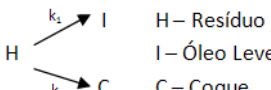
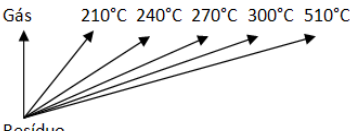
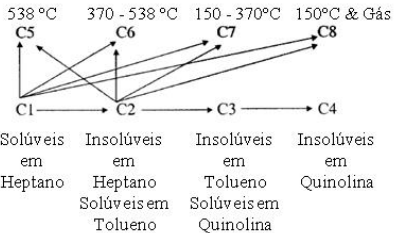
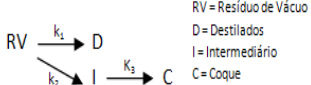
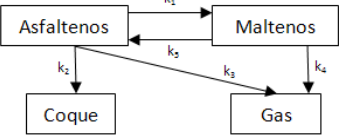
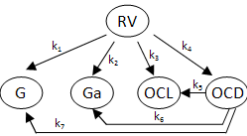
Autores	Carga	Detalhes Experimentais	Modelo	Conclusões	
Al – Soufi et – AL	Resíduo Pesado Iraquí (350°C+, Asphalte-ne 9,5%)	Reator Temperatura (°C) Tempo de Residencia(min) Pressão (MPa)	Planta Piloto Tipo Coil – Soaker 435 – 480 Coil 0.72 – 1.81 Soaker 2.5 – 6.3 0.7	Alimentação → Produto Craq. (350-)	1. Com a faixa de severidade coberta, o craqueamento segue primeira ordem. 2. E = 23.7 kCal/mol
Krishna et – AL	Resíduo Aghajari (370°C+, CCR-7.9)	Reator Dimensões Temperatura (°C) Vazão (l/h) Pressão (MPa)	Unidade a escala Bench Coil 6 mm d. i. Comprimento 1.6 m 427 – 500 2.04 – 2.91 1.7	Alimentação → Produto Craq. (150-)	1. Com a faixa de severidade coberto, o craqueamento segue primeira ordem. 2. E = 23.7 kCal/mol A = 2.17*10 ¹² s ⁻¹ 3. O craqueamento secundário inicia depois do 7 % da conversão.
Castella-nos et – AL	Resíduo Atmosférico e de Vácuo Maya & Istmus	Reator	Unidade Industrial Dubb		1. Sob condições operacionais industriais a alimentação segue craqueamento térmico de primeira ordem. 2. O modelo prediz os rendimentos da unidade industrial e tem sido utilizado com sucesso para propósitos de desenho.
Di Carlo and Janis	Resíduo Rospo di mare, Belaym Es sider	Reator Temperatura (°C)	Planta Piloto Tipo Coil 455 – 500	AR \xrightarrow{k} D	1. O craqueamento foi encontrado de primeira ordem. 2. As energias de ativação são 31.3, 68 e 78.8 kCal/mol para Rospo di mare, Belaym e Es Sider respectivamente. 3. As parafinas sofrem rompimento C-C enquanto os aromáticos sofrem dealquilação. 4. A craqueabilidade da carga foi proporcional à diferença entre a aromaticidade da fase dos asfaltenos e a fase dos maltenos.
Benito et al	Resíduo asfaltenico de Carvão	Reator Dimensões Temperatura (°C) Tempo de Residência (min)	Reator tubular em Aço 13 mm d.i. Comprimento 0.4 m 425 – 475 5 – 40		1. Craqueamento térmico de primeira ordem. 2. Para a carga estudada, a taxa de condensação do rendimento do coque se encontrou que é maior que a taxa de craqueamento para o rendimento de livianos. 3. A energia de ativação estimada para a condensação e o craqueamento são 14.6 e 17.2 kCal/mol, respectivamente.
Xiao et AL	Óleo pesado	Reator Temperatura (°C)	Mi cro reator (20 g) 400 - 500		1. A conversão global foi baseada nos 500 - destilados obtidos 2. O modelo proposto foi baseado nos pseudocomponentes baseados em seus pontos de ebulição. 3. Foi assumido que os destilados formados não sofrem craqueamento adicional e por isto é utilizada regressão linear para estimar a taxa de parâmetros. 4. A energia de ativação global para a conversão de resíduos a 500-destilados foi de 65.79 kCal/mol.

Tabela 3.2. Modelos cinéticos Paralelos Consecutivos (KATARIA et al., 2003)

Autores	Carga	Detalhes Experimentais	Modelo	Conclusões
Takatsu-kai et – AL	Óleo residual	Reator Reator de fluxo, Semi Batch Autoclave Temperatura (°C) de 400 – 450 Tempo Residencia(min) 0 – 450 Pressão (MPa) 0.013 – 0.045		<ol style="list-style-type: none"> 1. Temperatura atmosférica equivalente e pressão parcial de hidrocarbonetos (HC) foram incorporadas para estimar os parâmetros de Arrhenius. Foi encontrado que o modelo de reação representa o grau de craqueamento sobre uma extensa faixa de operação. 2. Altas pressões parciais diminuem a taxa de reação das reações de poli-condensação, enquanto o grau de craqueamento aumenta com o aumento na pressão do reator. 3. As reações de poli – condensação procedem através do mecanismo de reações consecutivas e são grandemente afetadas pelo RTD para produzir altos conteúdos de quinolina insolúvel do breu produzido. 4. Os valores estimados para as energias de ativação para as reações de craqueamento foram 60 kcal/mol, em quanto 40 – 50 para as reações de poli - condensação.
Del Bianco et – AL	Resíduo de Vácuo Belaym (CCR 20.8 pp)	Reator Reator Batch Temperatura (°C) de 410 – 470 Tempo Residencia(min) 0 – 120 Pressão (MPa) 0.013 – 0.45		<ol style="list-style-type: none"> 1. O coque é formado somente via intermediário. 2. E₁-49.4 kcal/mol; A₁-31.97 m⁻³; E₂-63.9 kcal/mol; E₃-40.92 kcal/mol 3. A composição do gás permanece inalterável para a severidade coberta. 4. As reações de condensação prevalecem a níveis de alta severidade.
Trauth et – al and Yasar et al	Resíduo pesado Honda Maya e Leve Árabe e seus asfaltenos isolados.	Reator Tubo de teste fino fortificado. Temperatura (°C) de 400 – 450 Tempo Residencia(min) 20 – 180 Pressão (MPa) 0.5 (N ₂ atm)		<ol style="list-style-type: none"> 1. Foi encontrado que a reatividade é proporcional ao conteúdo de asfaltenos e sua aromaticidade. 2. Os parâmetros cinéticos para os cinco lumps foram estimados para os resíduos e seus asfaltenos isolados para todos os caminhos da reação.
Zhou et al.	Resíduos curtos de Daqing, Guanshu e Liaohe	Temperatura (°C) de 400 – 460 Tempo Residencia(min) 0 – 90		<ol style="list-style-type: none"> 1. Três diferentes resíduos foram separados em seis componentes de saturados, leve e pesado aromáticos, leves e pesados asfaltenos baseados em suas solubilidades em diferentes solventes. 2. As frações separadas foram estudadas em seu comportamento térmico separadamente e resulta em seu inter-conversão.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL

4. CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL

É importante fazer uma caracterização do sistema que vai ser a base do desenvolvimento do programa para o simulador, para isto são consideradas as reações predominantes em cada tipo de hidrocarbonetos no craqueamento térmico. Neste contexto é feita uma análise da teoria da conversão térmica e finalmente é uma descrição da formação do coque.

4.1 TEORIA DA CONVERSÃO TÉRMICA

Os processos de craqueamento térmico estão baseados na ruptura das ligações C – C, C – S e C – H das moléculas de alta massa molar para convertê-las em moléculas de menor massa molar por ação de elevadas temperaturas (>350° C). Shen *et al.*, em seu trabalho publicado em 1998, apresenta que estas ligações são dependentes da energia da ligação, valores na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Energia da dissociação das ligações químicas. (GRAY, 1994)

Tipo de Ligação Química	Energia (kCal/mol)
C – C (Alifáticos)	85
C – H (n – alcanos)	98
C – H (Aromáticos)	110,5
C – C (Aromáticos)	124,2
C – S	77
C – N (em aminas)	84
C – O (em grupos metoxilo)	82

A complexidade das reações químicas que ocorrem simultaneamente no processo de craqueamento térmico de uma carga pesada e de uma mistura de hidrocarbonetos de

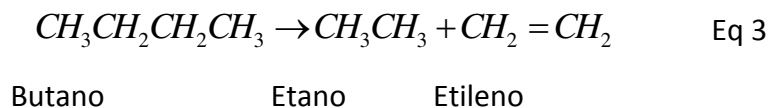
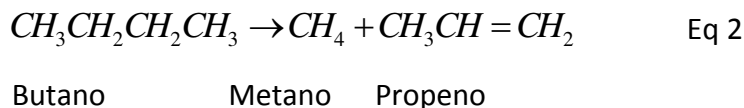
diferentes características e massa molar, dificulta a explicação precisa dos mecanismos que governam as reações de dissociação térmica. Em geral, os modelos sugeridos consideram apenas as reações principais que são as responsáveis pela decomposição de compostos lineares através do mecanismo de radicais livres (PASSOS, 2006, SUGAYA, 1994). Quando hidrocarbonetos são expostos a temperatura suficientemente elevada, uma parte deles se dissocia em radicais livres (átomo ou grupo de átomos que possuem um elétron ímpar).

Dependendo do seu tamanho e das condições do meio reacional, estas partículas podem:

- Reagir com outros hidrocarbonetos;
- Decompor-se formando olefinas e radicais menores;
- Combinar-se com outros radicais;
- Reagir com venenos ou superfícies metálicas.

O craqueamento térmico tem dois tipos de reações gerais:

- Decomposição de moléculas longas em moléculas pequenas (reações primárias)



- Reações pelas quais alguns produtos primários interagem para formar materiais de maior massa molar:



Ou



Uma descrição mais detalhada das reações que ocorrem são apresentadas na Tabela 4.2, as quais foram propostas por Gray, 1994.

Tabela 4.2. Reações do Craqueamento Térmico

EQUAÇÃO	TIPO DE REAÇÃO
$CH_3CH_3 \rightarrow 2 CH_3^\bullet$	Reações de iniciação: onde uma molécula se separa em dois radicais livres. Somente uma pequena parte das moléculas da alimentação sofre iniciação, mas essas reações são necessárias para produzir os radicais livres que levam ao resto das reações. Geralmente envolvem ligações C – C e às vezes C – H.
$CH_3^\bullet + CH_3CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3CH_2^\bullet$	Abstração de Hidrogênio: ocorre quando um radical livre remove um átomo de hidrogênio de outra molécula, tornando a segunda molécula em um radical livre.
$CH_3CH_2^\bullet \rightarrow CH_2=CH_2 + H^\bullet$	Decomposição do Radical: onde um radical se quebra em duas moléculas, uma um alqueno e a outra um radical livre.
$CH_3CH_2^\bullet + CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2^\bullet$	Adição do Radical: é o inverso da decomposição do radical, na qual um radical reage com um alqueno para formar um único e grande radical livre. Estes processos estão envolvidos na formação de produtos aromáticos.
$CH_3^\bullet + CH_3CH_2^\bullet \rightarrow CH_3CH_2CH_3$ $CH_3CH_2^\bullet + CH_3CH_2^\bullet \rightarrow CH_2=CH_2 + CH_3CH_3$	Reações de Terminação: ocorre quando dois radicais livres reagem uns com os outros para produzir produtos que não são os radicais livres. Duas formas comuns de rescisão são recombinação, onde os dois radicais se combinam para formar uma molécula maior, e dismutação, quando um radical transfere um átomo de hidrogênio para o outro, dando um alceno e um alceno.

O craqueamento térmico de cargas pesadas não avança diretamente dos reagentes para os produtos finais; a dissociação térmica ocorre em etapas, ou seja, através de uma série de produtos intermediários, com massas molares progressivamente menores, apresentado na Figura 4.1.



Figura 4.1. Etapas da Dissociação Térmica

Considerando-se diferentes tipos de hidrocarbonetos com a *mesma massa molar*, a facilidade de craqueamento térmico em ordem decrescente é apresentada por Gray em 1994, assim:

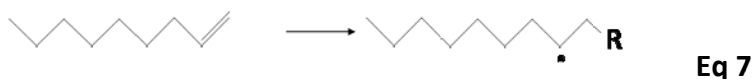
• **Parafinas:**

Gera parafinas e olefinas menores e a velocidade do craqueamento aumenta com a massa molar.



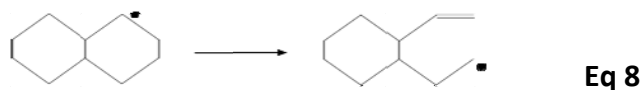
• **Olefinas**

Gera outras olefinas de menor massa molar e comparado com as parafinas a velocidade de reação é maior, devido à facilidade que estas possuem para formar íons carbônio.



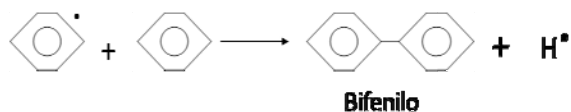
• **Naftênicos**

Também produz olefinas, a velocidade de reação dos naftênicos é maior que a velocidade das parafinas devido ao número mais elevado de carbonos secundários. Nos anéis conjugados o craqueamento é mais fácil em função da presença do carbono terciário. Os isonaftênicos com mais de dois átomos de carbono na ramificação rompe mais facilmente junto ao anel. Enquanto aos anéis com 5 a 6 átomos de carbono são mais difíceis de craquear devido a sua maior estabilidade.



• **Aromáticos:**

O anel benzênico, nas condições em que ocorre o craqueamento, não sofre ruptura devido a sua alta estabilidade; apenas as cadeias laterais são rompidas e quanto maior mais fácil é a ruptura junto ao anel.



Eq 9

Não se sabe até que ponto o craqueamento térmico de frações pesadas ocorre de acordo com o mecanismo de radicais livres. Nos estágios iniciais, quando as moléculas parafínicas são grandes, a ruptura pode ocorrer em qualquer ligação C-C, formando-se parafinas e olefinas de comprimento de cadeia médio. À medida que a reação avança, torna-se mais severa e as cadeias parafínicas menores começam a craquear e as rupturas entre os átomos 1-2 e 2-3 predominam. A teoria de radicais livres explica satisfatoriamente as reações de craqueamento, mas não leva em conta a produção de materiais mais pesados que a carga. Estes são formados pela polimerização de olefinas e condensação de aromáticos, embora alquilação também possa ocorrer (FILHO e SUGAYA, 2001, SUGAYA, 1994).

4.2 FORMAÇÃO DO COQUE

Sendo os asfaltenos os responsáveis pela deposição do coque é conveniente realizar uma revisão sobre as reações que ajudam na ocorrência deste fenômeno.

O coque é constituído por carbenos, os quais são insolúveis em benzeno mas solúveis em dissulfeto de carbono, e carbóides, os quais não são solúveis em nenhum solvente. A proporção atômica C/H em coque é 2 – 4, mas quando o coque é produzido a baixas temperaturas esta proporção é bem menor, de só 1,1 – 1,25.

O conteúdo de carbenos no coque é baixo (aproximadamente 2%) sendo menor à medida que sua temperatura de formação aumenta.

Os carbóides são polímeros condensados com ligações cruzadas nos quais a maior parte dos átomos de carbono pertence a estruturas aromáticas condensadas.

Os carbóides não são formados diretamente como resultado da decomposição térmica de alcanos ou cicloalcanos, mas só como resultado subsequente de conversões muito avançadas dos produtos obtidos da sua decomposição. O mecanismo é diferente para alimentação que contém aromáticos, hidrocarbonetos bi e policíclicos, os quais sofrem diretamente reações de condensação resultando na formação final de carbóides.

A taxa dessas reações depende em alto grau da estrutura dos hidrocarbonetos aromáticos usados como alimentação.

A formação do coque não ocorre diretamente, são necessários alguns passos para a produção do coque (Figura 4.2), assim reações de polimerização e condensação são envolvidas. Além disso, há um período de indução e durante este período os asfaltenos formam somente produtos de baixa massa molar. A concentração de asfaltenos varia pouco no período de indução de coque, mas diminui, uma vez que, o coque começa a se formar.



Figura 4.2 Etapas de produção de coque

CONCLUSÕES:

Neste capítulo foram apresentados os conceitos relevantes para os objetivos deste trabalho, com relação aos mecanismos e reações envolvidas na formação de coque. Embora toda a literatura faça uso destes conceitos e possíveis reações envolvidas, deve-se levar em conta que os fenômenos envolvidos são complexos, apresentando comportamento dinâmico, formação camada a camada, reações rápidas que provavelmente não foram identificadas experimentalmente até o momento e outros fenômenos em escala microscópica que vão além do escopo deste trabalho. Sendo as reações de craqueamento térmico envolvidas no processo global de formação do coque tão complexas, é indispensável realizar uma simplificação do sistema que será modelado e simulado. Assim, no próximo capítulo serão apresentadas as equações e os parâmetros necessários para desenvolver o simulador.

CAPÍTULO 5

OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO

REACIONAL

5. OBTENÇÃO DOS PARÂMETROS DO MODELO REACIONAL

Para realizar o desenvolvimento do modelo reacional foram utilizados dados experimentais obtidos por Bria e Filgueiras (1998), os quais utilizam cinco cargas diferentes em quatro corridas. Devido à complexidade das reações do craqueamento térmico, o alto número de componentes e a quantidade de dados, foram utilizados *lumps*. O agrupamento foi realizado por faixas de temperatura de ebulição, como foi exposto no item 3.5.

Neste capítulo, são apresentados os rendimentos experimentais de cada um dos pseudocomponentes, as correlações para o cálculo das propriedades físico-químicas tanto para componentes puros como para os pseudocomponentes. E, finalmente, é mostrada a correlação feita entre as características da carga e a conversão das frações com temperatura de ebulição inferior a 350 °C, sendo essas as equações empregadas no simulador.

5.1 DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

A carga armazenada em tanque é pré-aquecida e enviada ao reator, o qual consiste de uma serpentina imersa em banho de fluido térmico, mantido a uma temperatura predefinida. O efluente do reator é bruscamente resfriado logo na saída do mesmo, a fim de interromper as reações, tal como nas unidades industriais. Líquido e vapor são então separados; o primeiro é armazenado para análises diversas e o segundo é coletado para cromatografia.

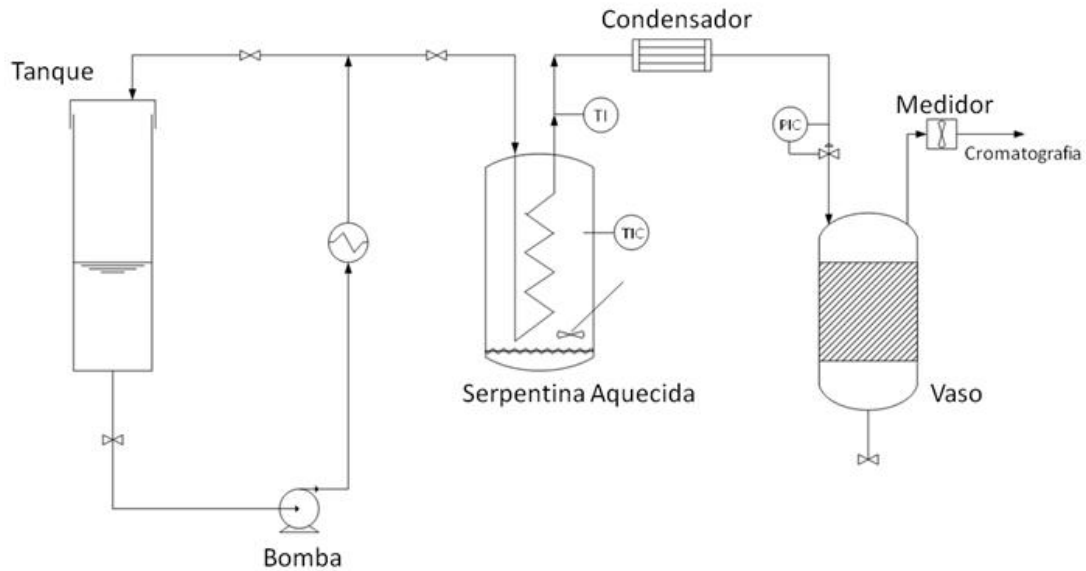


Figura 5.1 Esquema da Unidade Piloto

Um termopar instalado no início da serpentina confirma o aquecimento da carga até a temperatura de reação; assim, o reator pode ser considerado isotérmico. Para cada carga foram feitas cerca de quatro corridas com temperaturas diferentes, mantendo-se fixos os parâmetros como: vazão, pressão e geometria.

À medida que a temperatura é aumentada, obtém-se uma conversão maior, mas o acréscimo é assintótico, pois a vaporização afeta o tempo de residência. Na impossibilidade de aumentar a pressão, o comprimento da serpentina é fundamental para que se possam obter conversões elevadas durante o processamento de cargas pouco reativas na planta-piloto. A unidade CR-0, onde alguns dados foram obtidos, apresentava este problema. A serpentina imersa em banho de chumbo aquecido por resistências elétricas era bastante curta (230 cm de comprimento, 3/8" x 1/8", aço 316). (Figura 5.1)

Para realizar a simulação do reator de craqueamento térmico é usado um modelo unidimensional supondo fluxo empistonado, desse modo os balanços de massa e de momento são:

$$\frac{dC_i}{dt} = - \frac{kC_i A_T (h_L \rho_L + h_V \rho_V)}{G_T} \quad \text{Eq 10}$$

$$P = \left(\frac{\Delta P}{\Delta X} \right) dx + \left(\frac{\Delta P}{\Delta X} \right)_{el} \quad \text{Eq 11}$$

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta X} \right)_{el} = (h_L \rho_L + h_V \rho_V) X_{sen} \theta \quad \text{Eq 12}$$

Nestas equações k é a constante cinética, C_i é a fração mássica da espécie i , A_T faz referencia à área transversal, h é o *holdup*, G_T é o fluxo mássico, P é a pressão e ΔX é um trecho da tubulação. A equação 12 corresponde à contribuição de perdas de carga por elevação no escoamento bifásico (líquido e vapor).

Os balanços de energia e a temperatura de parede não são considerados desde que o reator é considerado isotérmico.

5.2 ESTABELECIMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

5.2.1 MODELO REACIONAL

De acordo a sugestões de trabalhos anteriores neste estudo foi utilizado um modelo de reação paralelo consecutivo, proposto por Del Bianco (1993), já que este incorpora o fato que a formação de coque ocorre por etapas. Figura 5.2.

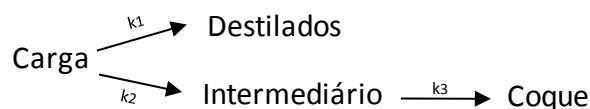


Figura 5.2. Esquema de reação.

Lembrando que existe um período de indução antes da formação do coque, conforme foi apresentado no item 4.2.

Visando a predição dos rendimentos no forno reacional, foi adotada uma simplificação no modelo, assim, somente serão encontrados os rendimentos do Destilado, já que o intermediário é só uma idealização do sistema e o coque gerado nas serpentinas não pode ser aproveitado, esse coque se converte em uma limitação para o sistema em estudo. Porém foi empregado o modelo reacional desenvolvido por Sugaya e Maciel (1993). A escolha dos pseudocomponentes foi feita de maneira subjetiva, de forma que uma apropriada representação do equilíbrio de fases pudesse ser obtida, sem prejudicar demais o tempo de computação durante a simulação da fornalha.

Os *lumps* foram definidos inicialmente em função dos produtos comumente fracionados nas unidades de coqueamento retardado (gases, nafta, diesel, gasóleos e resíduos), sendo assim, o modelo reacional tem dois *lumps* reacionais (Carga → Produtos)

$$\frac{dC_{Carga}}{dt} = -kC_{Carga} \quad \text{Eq 13}$$

$$C_{Produtos} = 1 - C_{Carga} \quad \text{Eq 14}$$

$$C_{Carga} = C_{Gasóleos} + C_{Resíduo} \quad \text{Eq 15}$$

$$C_{Produtos} = C_{Gases} + C_{Nafta} + C_{Diesel} \quad \text{Eq 16}$$

$$C_{Gases} = C_{H_2} + C_{H_2S} + C_{C_1} + C_{C_2} + C_{C_3} + C_{C_4} + C_{iC_4} + C_{nC_4} \quad \text{Eq 17}$$

$$C_{Nafta} = C_{C_5-75} + C_{75-125} + C_{125-150} + C_{150-185} + C_{185-204} \quad \text{Eq 18}$$

$$C_{Diesel} = C_{204-250} + C_{250-300} + C_{300-350} \quad \text{Eq 19}$$

$$C_{Gasóleos} = C_{350-400} + C_{400-450} + C_{450-475} + C_{475-500} + C_{500-550} \quad \text{Eq 20}$$

$$C_{Resíduos} = C_{550+} \quad \text{Eq 21}$$

Os *produtos* são formados pelos pseudocomponentes com temperaturas de ebulição inferior a 350°C (gases, nafta e diesel); a *carga* é formada pelos demais (gasóleos e resíduos).

Uma caracterização dos pseudocomponentes foi realizada com suas propriedades fundamentais: temperatura de ebulição, massa molar e densidade. Foram caracterizados vinte quatro pseudocomponentes dos quais, dez são gases (H₂ -1C₄) e os restantes são as frações

correspondentes aos cortes de nafta, diesel, gasóleo e resíduo. Na Tabela 5.1 apresentada a seguir, estão resumidas as propriedades.

Tabela 5.1. Caracterização dos Pseudocomponentes

LUMP	COMPONENTE	TB (°C)	DENSIDADE	MASSA MOLAR	
Produtos	H_2	-252,8	0,07	2,016	
	H_2S	-60,34	0,79006	34,079	
	C_1	-161,49	0,3	16,043	
	$C_2=$	-103,71	0,37	28,054	
	C_2	-88,63	0,3564	30,07	
	$C_3=$	-47,7	0,522	42,081	
	C_3	-42,07	0,5077	44,097	
	iC_4	-11,73	0,5631	58,124	
	nC_4	-0,5	0,5844	58,124	
	$1C_4$	-6,3	0,6013	56,108	
	Nafta	$C_5-75\text{ }^{\circ}C$	37,25	**	***
		$75-125\text{ }^{\circ}C$	100,0	**	***
		$125-150\text{ }^{\circ}C$	137,5	**	***
		$150-185\text{ }^{\circ}C$	167,5	**	***
		$185-204\text{ }^{\circ}C$	194,72	**	***
	Diesel	$204-250\text{ }^{\circ}C$	227,22	**	***
		$250-300\text{ }^{\circ}C$	27,0	**	***
		$300-350\text{ }^{\circ}C$	325,0	**	***
	Carga	$350-400\text{ }^{\circ}C$	375,0	**	***
$400-450\text{ }^{\circ}C$		425,0	**	***	
$450-475\text{ }^{\circ}C$		462,5	**	***	
$475-500\text{ }^{\circ}C$		487,5	**	***	
$500-550\text{ }^{\circ}C$		525,0	**	***	
Resíduo		$550+\text{ }^{\circ}C$	*	**	****

* Função da massa molar e da densidade

** Interpolação de curva experimental

*** Função da temperatura de ebulição e da densidade

**** Interpolação em curva experimental

Na unidade experimental foram avaliados os cinco resíduos de vácuo (RV-1, RV-2, RV-3, RV-4, RV-5), mas para este estudo, só estão disponíveis os dados para os fundos residuais viscorreduzidos RV-4 e RV-5. A seguir serão apresentadas as propriedades das cargas na Tabela 5.2:

Tabela 5.2. Propriedades das cargas

CARGA/PROPRIEDADE	$K_{UDP}^{(*)}$	PM ^(**)	°API	RCC (%p)	S(%P)
RV – 4	12,08	1242	16,40	14,5 ^(***)	0,16
RV – 5	11,42	810	8,10	18,0 ^(***)	4,4

* Calculado a partir das viscosidades com a correlação de Woddle (1979)

** Calculado a partir da viscosidade com a correlação do °API (1987)

*** Calculado a partir do RCR com o procedimento ASTM D-524

Os rendimentos consolidados e as densidades para as corridas com as cargas RV – 4 e RV – 5, são exibidos a seguir, nas Tabelas 5.3 e 5.4:

Tabela 5.3. Densidades Relativas dos pseudocomponentes

CORRIDA	RV – 4				RV – 5			
	1	2	3	4	1	2	3	4
C ₅ -75 °C	0,6609	0,7354	0,6594	0,6609	0,569	0,6697	0,6933	0,656
75-125 °C	0,7093	0,7503	0,7194	0,7093	0,6572	0,7238	0,7328	0,7432
125-150 °C	0,7313	0,7682	0,7475	0,7313	0,743	0,7678	0,7657	0,7972
150-185 °C	0,7339	0,7813	0,7707	0,7539	0,7905	0,7963	0,7887	0,8203
185-204 °C	0,7628	0,7923	0,7945	0,7753	0,8109	0,8109	0,8104	0,8443
204-250 °C	0,7972	0,8054	0,8086	0,8003	0,8314	0,8294	0,8294	0,8676
250-300 °C	0,8353	0,8241	0,8265	0,8265	0,866	0,8602	0,8529	0,899
300-350 °C	0,8581	0,8398	0,8545	0,8428	0,8894	0,8855	0,8751	0,926
350-400 °C	0,8783	0,8576	0,8586	0,8602	0,9141	0,9088	0,8939	0,9465
400-450 °C	0,8967	0,88	0,8778	0,8833	0,9371	0,9321	0,917	0,96
450-475 °C	0,91	0,8956	0,8944	0,9047	0,9516	0,9478	0,9358	0,9672
475-500 °C	0,9182	0,9123	0,9059	0,9218	0,9606	0,9593	0,9503	0,9712
500-550 °C	0,9285	0,9303	0,9242	0,9444	0,9752	0,9752	0,9672	0,9765
550+ °C	0,9665	0,9847	0,9861	0,9972	0,9972	0,9979	0,9868	0,9868

Tabela 5.4. Rendimentos consolidados para as cargas RV – 4 e RV – 5 (% massa)

Corrida	RV – 4				RV – 5			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Vazão (kg/h)	2,28	1,24	1,24	1,24	2,07	2,07	2,07	2,07
Temp. (°C)	470	512	522	530	480	500	508	485
Pressão (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1
H ₂	0	1,13	1,22	1,83	2,97	0		2,39
H ₂ S	0	0	0	0	4,17	4,17		4,17
C ₁	29,73	31,37	28	23,7	34	31,36		33,31
C ₂ =	15,34	11,16	11,75	11,67	7,63	7,77		6,74
C ₂	15,03	16,31	15,72	14,85	16,63	16,93		16,54
C ₃ =	19,91	19,43	17,68	19,87	10,41	16,55		10,21
C ₃	8,06	10,63	13,85	14,82	12,03	12,57		12,16
iC ₄	0,72	0,6	0,68	0,68	0,77	0,63		0,79
nC ₄	6,51	4,57	5,27	5,67	5,32	5,12		6,11
1C ₄	4,69	4,81	5,82	6,9	6,08	4,91		7,59
H ₂ -C ₄	0,3	0,76	1,1	1,62	1,72	2,5	2,77	1,27
C ₅ -75 °C	0	0,11	1,18	1,93	0,5	0,97	1,4	1,75
75-125 °C	0	0,5	0,61	0,77	1,4	1,66	2,03	2,37
125-150 °C	0	0,32	0,36	0,48	0,82	0,9	1,09	1,33
150-185 °C	0,36	0,42	0,54	0,83	1,1	1,24	1,5	1,9
185-204 °C	0,3	0,31	0,34	0,43	0,72	0,71	0,81	1,09
204-250 °C	0,63	0,93	0,94	1,09	1,98	1,89	2,07	2,85
250-300 °C	1,22	1,36	1,37	1,72	2,21	2,47	2,65	3,57
300-350 °C	1,44	1,74	1,95	2,28	2,93	2,9	2,9	4,26
350-400 °C	2,21	2,66	2,86	3,58	3,58	3,72	4,08	5,54
400-450 °C	2,82	3,28	3,65	5,33	5,4	5,54	5,51	6,82
450-475 °C	1,91	2,13	2,42	3,86	4,63	4,73	5	4,97
475-500 °C	1,92	2,17	2,45	3,93	5,61	5,82	6,55	5,76
500-550 °C	3,89	4,43	5	8,05	17,58	18,15	17,24	12,75
550+ °C	83	78,88	75,23	64,1	49,81	46,81	44,39	43,8

As quantidades experimentais de coque foram encontradas com um balanço de massa, o tempo de residência da carga na serpentina de aquecimento foi encontrado com uma relação matemática entre a vazão mássica e a densidade de cada um dos RV, assim os valores experimentais são reportados na Tabela 5.5:

Tabela 5.5. Valores experimentais de coque e tempos de residência para as cargas.

Carga	RV-4				RV-5			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Coque (g)	120	27	222	12	226	68	73	570
Tempo de Residência (min.)	2,07				3,46			

5.2.1.1 EQUAÇÕES DO MODELO REACIONAL SUGAYA – MACIEL

Os dados correspondentes as Tabelas 5.3 e 5.4 foram colocados em forma de gráfico e curvas relativas a polinômios de segundo grau foram ajustados aos pontos experimentais. Assim, os rendimentos experimentais foram correlacionados em função da conversão 350°C-, sendo esta conversão correspondente à fração mássica de pseudocomponentes com temperatura de ebulição inferior a 350°C. Finalmente, os coeficientes dos polinômios foram correlacionados com as propriedades das cargas mostradas na Tabela 5.2.

Por exemplo, para o rendimento dos gases H₂ – C₄ dada pela equação resultaram as figuras:

$$R_{C2-H4} = AR_{350-} + BR_{350-}^2 \quad \text{Eq 22}$$

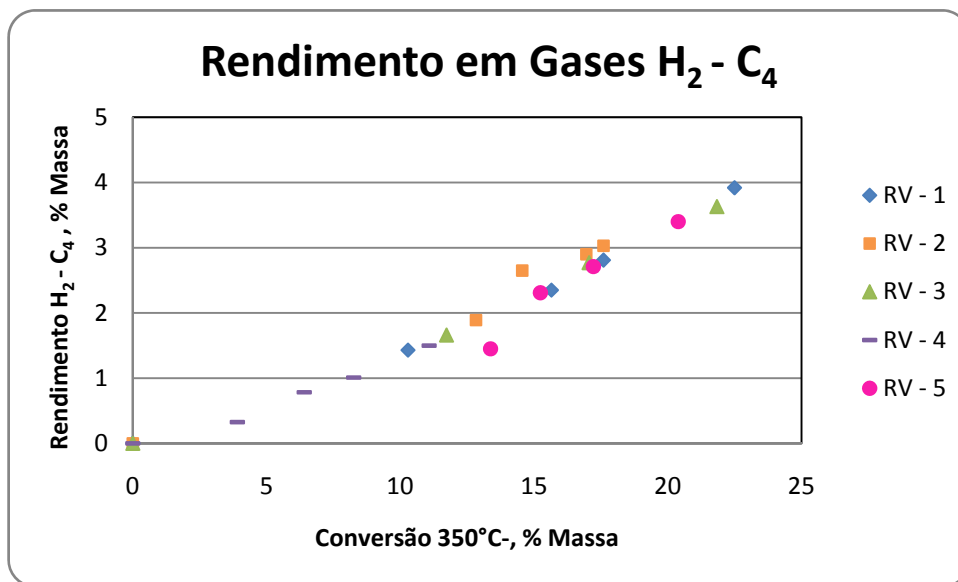


Figura 5.3. Rendimento em gases H₂ - C₄

Para obter os parâmetros A e B foram ajustados estatisticamente com o Resíduo Carbônico Conradson (RCC) da carga, resultando:

$$A = -0.956584 + 0.0654596 * RCC + 0.00643207 * RCC^2 - 0.000601326 * RCC^3 + 1.24557E^{-5} * RCC^4$$

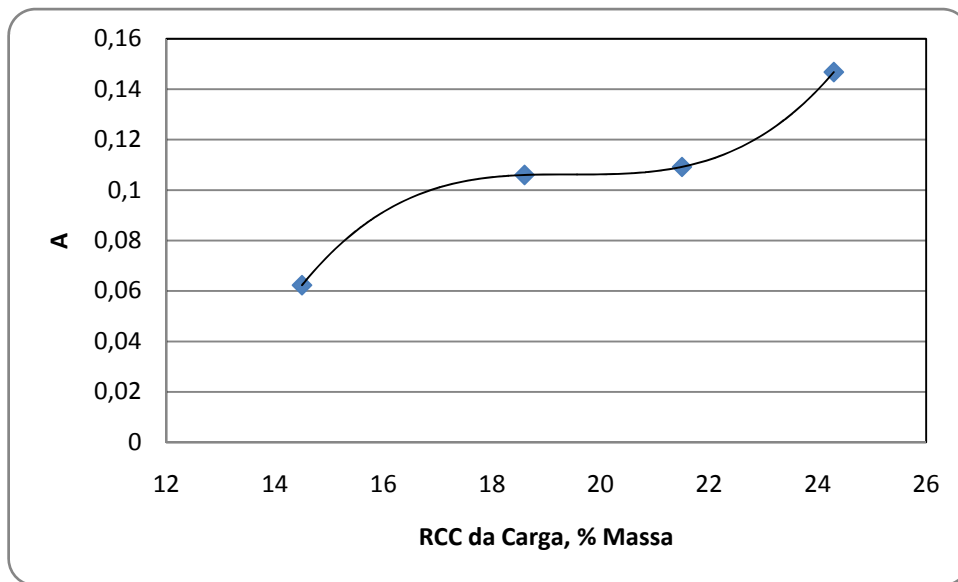


Figura 5.4 Parâmetro A para o rendimento em gases H₂ - C₄

$$B = 0.0679038 - 0.00364493 * RCC - 0.000388465 * RCC^2 + 3.36841E^{-5} * RCC^3 - 6.65742E^{-7} * RCC^4$$

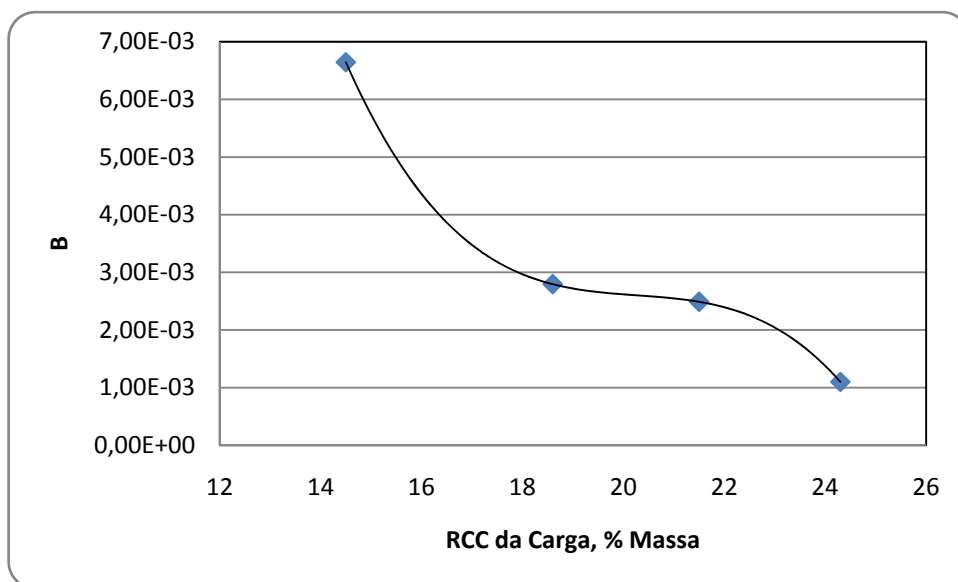


Figura 5.5 Parâmetro B para o rendimento em gases H₂ - C₄

Assim para obter os parâmetros A e B dos outros cortes, foram utilizadas além do Resíduo Carbônico Conradson, a Densidade Relativa (SPGR), e o Fator de Caracterização (K_{UOP}); desta forma com os parâmetros A e B pode-se calcular o rendimento dos componentes com temperatura de ebulição inferior a 350°C (R_{350}).

A seguir estão apresentadas as equações para cada corte:

- *Rendimento em gases H_2-C_4*

$$A = -0.956584 + (0.0654596 * RCC) + (0.00643207 * RCC^2) - (0.000601326 * RCC^3) + (0.0000124557 * RCC^4) \quad \text{Eq 23}$$

$$B = 0.0679038 - (0.00364439 * RCC) - (0.000388465 * RCC^2) + (0.0000336841 * RCC^3) - (0.000000665742 * RCC^4) \quad \text{Eq 24}$$

$$R_{gases} = (A * R_{350}) + (B * R_{350}^2) \quad \text{Eq 25}$$

- *Rendimento em nafta $C_5-204^\circ C$*

$$A = 0.715382 - (0.191402 * RCC) + (0.0142051 * RCC^2) - (0.000284662 * RCC^3) \quad \text{Eq 26}$$

$$B = 0.374996 - (0.0428174 * RCC) + (0.0016121 * RCC^2) - (2.00309E-5 * RCC^3) \quad \text{Eq 27}$$

$$R_{nafta} = (A * R_{350}) + (B * R_{350}^2) \quad \text{Eq 28}$$

- *Rendimento em diesel 204-350°C*

$$A = -1.92117 + (0.21288 * K_{UOP}) \quad \text{Eq 29}$$

$$B = 0.206436 - (0.018145 * K_{UOP}) \quad \text{Eq 30}$$

$$R_{diesel} = (A * R_{350}) + (B * R_{350}^2) \quad \text{Eq 31}$$

- *Rendimento em gases*

$$R_{H_2} = 4.85091 \quad \text{Eq 32}$$

$$R_{H_2S} = 2.622*\%S - 0.1541*\%S^2 \quad \text{Eq 33}$$

$$R_{C_1} = 30.03 \quad \text{Eq 34}$$

$$R_{C_2H_4} = 54.9617 - (4.20539*RCC) + (0.0868901*RCC^2) \quad \text{Eq 35}$$

$$R_{C_2H_6} = 100.789 - (186.488*SPGR) + (101.709*SPGR^2) \quad \text{Eq 36}$$

$$R_{C_3H_6} = 75.5368 - (5.55639*RCC) + (0.114725*RCC^2) \quad \text{Eq 37}$$

$$R_{C_3H_8} = 12.36 \quad \text{Eq 38}$$

$$R_{iC_4H_{10}} = 0.88 \quad \text{Eq 39}$$

$$R_{nC_4H_{10}} = 5.76 \quad \text{Eq 40}$$

$$R_{C_4H_8} = 6.21 \quad \text{Eq 41}$$

- *Rendimento do corte C₅-75°C*

$$A = 0.820272 - (0.0698716*RCC) + (0.00155983*RCC^2) \quad \text{Eq 42}$$

$$R_{C_5-75^\circ C} = A * R_{350} \quad \text{Eq 43}$$

- *Rendimento do corte 75-125°C*

$$A = 7.19083 - (0.458212*K_{UOP}) - (0.0240043*K_{UOP}^2) - (0.00271896*K_{UOP}^3) + (0.000313257*K_{UOP}^4) \quad \text{Eq 44}$$

$$B = -0.752216 + (0.0503384*K_{UOP}) + (0.00257762*K_{UOP}^2) + (0.000283415*K_{UOP}^3) - (3.41733E-5*K_{UOP}^4) \quad \text{Eq 45}$$

$$R_{75-125^\circ C} = (A * R_{350}) + (B * R_{350}^2) \quad \text{Eq 46}$$

- *Rendimento do corte 125-150°C*

$$A = -1.08383 + (0.166867 * RCC) - (0.00822309 * RCC^2) + (0.000135243 * RCC^3) \quad \text{Eq 47}$$

$$B = 0.0640964 - (0.00920797 * RCC) + (0.000446853 * RCC^2) - (7.26158E-6 * RCC^3) \quad \text{Eq 48}$$

$$R_{125-150^\circ C} = (A * R_{350-}) + (B * R_{350-}^2) \quad \text{Eq 49}$$

- *Rendimento do corte 150-185°C*

$$R_{150-185^\circ C} = (0.0683297 * R_{350-}) + (0.00104738 * R_{350-}^2) \quad \text{Eq 50}$$

- *Rendimento do corte 185-204°C*

$$A = -0.084638 + (0.0109325 * RCC) - (0.000161681 * RCC^2) \quad \text{Eq 51}$$

$$R_{185-204^\circ C} = A * R_{350-} \quad \text{Eq 52}$$

- *Rendimento do corte 204-250°C*

$$A = 10.8129 - (1.7719 * K_{UOP}) + (0.0733507 * K_{UOP}^2) \quad \text{Eq 53}$$

$$R_{204-250^\circ C} = A * R_{350-} \quad \text{Eq 54}$$

- *Rendimento do corte 250-300°C*

$$A = 0.362326 - (0.0122359 * RCC) \quad \text{Eq 55}$$

$$R_{250-300^\circ C} = A * R_{350-} \quad \text{Eq 56}$$

- *Rendimento do corte 300-350°C*

$$A = 0.196077 + (0.00128294 * RCC) + (7.88714E-5 * RCC^2) \quad \text{Eq 57}$$

$$R_{300-350^\circ C} = A * R_{350-} \quad \text{Eq 58}$$

- *Rendimento do corte 350-400°C*

$$A = 11.9833 - (1.72972 * K_{UOP}) + (0.0608429 * K_{UOP}^2) \quad \text{Eq 59}$$

$$B = -1.18643 + (0.182599 * K_{UOP}) - (0.00688006 * K_{UOP}^2) \quad \text{Eq 60}$$

$$R_{350-400^\circ\text{C}} = R_{350-400^\circ\text{C}}^{(0)} + (A * R_{350}) + (B * R_{350}^2) \quad \text{Eq 61}$$

- *Rendimento do corte 400-450°C*

$$A = 16.5823 - (34.7129 * SPGR) + (18.2263 * SPGR^2) \quad \text{Eq 62}$$

$$B = -3.15089 + (0.210729 * K_{UOP}) + (0.0107097 * K_{UOP}^2) + (0.00118686 * K_{UOP}^3) - (0.00014224 * K_{UOP}^4) \quad \text{Eq 63}$$

$$R_{400-450^\circ\text{C}} = R_{400-450^\circ\text{C}}^{(0)} + (A * R_{350}) + (B * R_{350}^2) \quad \text{Eq 64}$$

- *Rendimento do corte 450-475°C*

$$A = 26.3139 - (4.35587 * K_{UOP}) + (0.180744 * K_{UOP}^2) \quad \text{Eq 65}$$

$$B = 2.40752 - (4.59719 * SPGR) + (2.19056 * SPGR^2) \quad \text{Eq 66}$$

$$R_{450-475^\circ\text{C}} = R_{450-475^\circ\text{C}}^{(0)} + (A * R_{350}) + (B * R_{350}^2) \quad \text{Eq 67}$$

- *Rendimento do corte 475-500°C*

$$A = 0.05472 + \frac{0.01635}{K_{UOP} - 11.1961} \quad \text{Eq 68}$$

$$B = -0.280736 + (0.0244628 * K_{UOP}) \quad \text{Eq 69}$$

$$R_{475-500^\circ\text{C}} = R_{475-500^\circ\text{C}}^{(0)} + (A * R_{350}) + (B * R_{350}^2) \quad \text{Eq 70}$$

- *Rendimento do corte 500-550°C*

$$A = 1.02728 - (0.0384019 * RCC) \quad \text{Eq 71}$$

$$R_{500-550^{\circ}\text{C}} = R_{500-550^{\circ}\text{C}}^{(0)} + (A * R_{350-}) \quad \text{Eq 72}$$

- *Rendimento do corte 550+°C*

$$A = -11.358 + (1.17641 * \text{RCC}) - (0.0327833 * \text{RCC}^2) \quad \text{Eq 73}$$

$$B = -3.26101 + (0.492843 * \text{RCC}) - (0.0252537 * \text{RCC}^2) + (0.000433542 * \text{RCC}^3) \quad \text{Eq 74}$$

$$R_{550+^{\circ}\text{C}} = R_{550+^{\circ}\text{C}}^{(0)} + (A * R_{350-}) + (B * R_{350-}^2) \quad \text{Eq 75}$$

- *Massa Molar 550+°C*

$$A = -125.308 + (56.3989 * K_{UOP}) - (3.93061 * K_{UOP}^2) \quad \text{Eq 76}$$

$$MM_{550+^{\circ}\text{C}} = MM_{550+^{\circ}\text{C}}^{(0)} - (A * R_{350-}) \quad \text{Eq 77}$$

- *SPGR do corte C₅-75°C*

$$SPGR_{C_5-75^{\circ}\text{C}} = \frac{\text{RCC}}{2.43734 + 1.34553 * \text{RCC}} \quad \text{Eq 78}$$

- *SPGR do corte 75-125°C*

$$SPGR_{75-125^{\circ}\text{C}} = 0.92652 - (0.0365578 * \text{RCC}) + (0.00209151 * \text{RCC}^2) - (3.74262 \text{E-}5 * \text{RCC}^3) \quad \text{Eq 79}$$

- *SPGR do corte 125-150°C*

$$SPGR_{125-150^{\circ}\text{C}} = 0.510184 + (0.0305289 * \text{RCC}) - (0.00123275 * \text{RCC}^2) + (1.67155 \text{E-}5 * \text{RCC}^3) \quad \text{Eq 80}$$

- *SPGR do corte 150-185°C*

$$SPGR_{150-185^{\circ}\text{C}} = -1.52627 + (1.89868 * \text{SPGR}) + (2.81642 * \text{SPGR}^2) - (2.40764 * \text{SPGR}^3) \quad \text{Eq 81}$$

- SPGR do corte 185-204°C

$$SPGR_{185-204^{\circ}C} = -1.45611 + (3.02721 * SPGR) + (0.332899 * SPGR^2) - (1.10067 * SPGR^3) \quad \text{Eq 82}$$

- SPGR do corte 204-250°C

$$SPGR_{204-250^{\circ}C} = -0.999018 + (3.26779 * SPGR) - (1.44709 * SPGR^2) \quad \text{Eq 83}$$

- SPGR do corte 250-300°C

$$SPGR_{250-300^{\circ}C} = 5.17038 - (0.252149 * K_{UOP}) - (0.0325911 * K_{UOP}^2) + (0.000729001 * K_{UOP}^3) + (0.000102113 * K_{UOP}^4) \quad \text{Eq 84}$$

- SPGR do corte 300-350°C

$$SPGR_{300-350^{\circ}C} = 4.21155 - (0.51821 * K_{UOP}) + (0.0198486 * K_{UOP}^2) \quad \text{Eq 85}$$

- SPGR do corte 350-400°C

$$A = 0.297581 - (0.0474598 * K_{UOP}) + (0.00188144 * K_{UOP}^2) \quad \text{Eq 86}$$

$$SPGR_{350-400^{\circ}C} = SPGR_{350-400^{\circ}C}^{(0)} + (A * R_{350-}) \quad \text{Eq 87}$$

- SPGR do corte 400-450°C

$$A = 0.188561 - (0.0285336 * K_{UOP}) + (0.00106133 * K_{UOP}^2) \quad \text{Eq 88}$$

$$SPGR_{400-450^{\circ}C} = SPGR_{400-450^{\circ}C}^{(0)} + (A * R_{350-}) \quad \text{Eq 89}$$

- SPGR do corte 450-475°C

$$A = -0.0308628 + (0.00181125 * RCC) + (0.000183958 * RCC^2) - (1.71736E-5 * RCC^3) + (3.58003E-7 * RCC^4) \quad \text{Eq 90}$$

$$B = (-11.2965 + (2.16753 * RCC) - (0.116891 * RCC^2) + (0.00198263 * RCC^3)) * (10^{-4}) \quad \text{Eq 91}$$

$$SPGR_{450-475^{\circ}C} = SPGR_{450-475^{\circ}C}^{(0)} + (A * R_{350-}) + (B * R_{350-}^2) \quad \text{Eq 92}$$

- SPGR do corte 475-500°C

$$A = -0.0313618 + (0.00180643 * RCC) + (0.000190591 * RCC^2) - (1.75618E-5 * RCC^3) + (3.64472E-7 * RCC^4) \quad \text{Eq 93}$$

$$B = (8.25234 - (0.582283 * RCC) + (0.0113675 * RCC^2)) * (10^{-4}) \quad \text{Eq 94}$$

$$SPGR_{475-500^{\circ}C} = SPGR_{475-500^{\circ}C}^{(0)} + (A * R_{350-}) + (B * R_{350-}^2) \quad \text{Eq 95}$$

- SPGR do corte 500-550°C

$$A = -0.101522 + (0.0150735 * RCC) - (0.000757496 * RCC^2) + (1.27325E-5 * RCC^3) \quad \text{Eq 96}$$

$$B = (51.1816 - (6.53458 * RCC) + (0.285088 * RCC^2) - (0.00417446 * RCC^3)) * (10^{-4}) \quad \text{Eq 97}$$

$$SPGR_{500-550^{\circ}C} = SPGR_{500-550^{\circ}C}^{(0)} + (A * R_{350-}) + (B * R_{350-}^2) \quad \text{Eq 98}$$

- SPGR do corte 550+°C

$$A = 0.00275127 - (4.55994E-5 * RCC) + (3.68171E-6 * RCC^2) \quad \text{Eq 99}$$

$$SPGR_{550+^{\circ}C} = SPGR_{550+^{\circ}C}^{(0)} + (A * R_{350-}) \quad \text{Eq 100}$$

Tabela 5.6. Nome das propriedades das equações do modelo

PROPRIEDADE	NOME
RCC	Resíduo de carbono Conradson da carga
SPGR	Densidade relativa da carga
R350-	Fração mássica de componentes com temperatura de ebulição menor a 350°C
K _{UOP}	Fator de caracterização

5.2.2 CINÉTICA DO MODELO REACIONAL PARALELO CONSECUTIVO

Para o cálculo das constantes cinéticas foi utilizada a equação integrada do diferencial do coque com respeito ao tempo, deduzida do esquema cinético da *Figura 5.2*:

$$C^{Cal} = \frac{k_2}{k} \left\{ VR_o \left[1 - \frac{(k_3 * EXP(-kt) - k * EXP(-k_3t))}{k_3 - k} \right] \right\} \quad Eq 101$$

Onde C^{Cal} é a quantidade de coque estimada com a equação 101, C^{Exp} é a quantidade de coque gerada nos experimentos, as duas têm unidades de gramas. O valor inicial de fundo ao vácuo é denominado VR_o e k é a soma das constantes cinéticas k_1 e k_2 , finalmente t é o tempo de residência da carga no forno.

Assim para o cálculo do C^{Cal} , foi empregada uma rotina em Fortran 90, a qual utiliza o método dos mínimos quadrados para ajustar o modelo de regressão não linear, e para gerar a seqüência de aproximações a um ponto mínimo utiliza uma modificação do método de Levenberg – Marquat. A função objetivo que é otimizada, utilizando o método do gradiente descendente para a obtenção das constantes cinéticas do sistema reacional é:

$$F = (C^{Cal} - C^{Exp})^2 \quad Eq 102$$

5.3 CÁLCULO DAS PROPRIEDADES

Levando em conta que a unidade piloto onde foram feitos os experimentos é isotérmica não é necessário calcular os calores específicos, entalpias e condutividades térmicas. Para realizar a caracterização do escoamento da mistura reacional são requeridas densidades e viscosidades.

As propriedades dos pseudocomponentes puros foram calculadas com as correlações recomendadas por Aladwani and Riazi (2005); o equilíbrio de fases foi calculado com a equação de estado de Soave – Redlich Kwong (1972); as correlações empregadas na viscosidade da fase líquida foram as de Kendall – Monroe (1917), Twu (1985), API TDB 11A4.2 (1997); a densidade da fase líquida usou a correlação de Hankinson – Thomson (1979); o cálculo da viscosidade e densidade da fase vapor utilizaram API TDB 11B1.1 (1997), Stiel – Thodos (1961), Dean – Stiel (1965), Bromley – Wilke (1951), e Spencer – Danner (1973), respectivamente; a perda de carga para escoamento monofásico utiliza a correlação de Romeo, Royo, Monzon (2002) e o escoamento bifásico Olujic (1985) e, finalmente a massa molar emprega a correlação de Zuñiga Liñan (2007).

A escolha destas propriedades está baseada numa ampla revisão da literatura.

CONCLUSÕES

Neste Capítulo foram apresentadas as equações e o procedimento de obtenção das equações e parâmetros cinéticos para as reações envolvidas no processo de craqueamento térmico. É apresentada uma descrição da unidade de onde os dados experimentais foram obtidos. São apresentadas as correlações utilizadas nos modelos e suas respectivas faixas de validade.

CAPÍTULO 6

DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA PARA O SIMULADOR DE CÁLCULO DE RENDIMENTOS DE DESTILADOS E CONSTANTES CINÉTICAS PARA UNIDADE PILOTO.

6. DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA PARA O SIMULADOR DE CÁLCULO DE RENDIMENTOS DE DESTILADOS E CONSTANTES CINÉTICAS PARA UNIDADE PILOTO

Para desenvolver o programa do simulador da unidade piloto, a serpentina de aquecimento foi modelada supondo fluxo empistonado e reação uniforme da massa em cada trecho da mesma.

Como foi exposto no Capítulo 4, as reações de craqueamento térmico ocorrem nas duas fases, líquido e vapor, tendo assim escoamento bifásico, e cada uma das fases se movimenta com velocidades diferentes ao longo da tubulação. Este fato de se considerar as velocidades de escoamento para cada fase e podendo ser diferentes entre si é uma contribuição deste trabalho, visto que este fato não é normalmente considerado na literatura.

As equações e as correlações apresentadas nos itens 5.2.1.1 e 5.3 servirão como base para o simulador.

6.1 FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA

O programa utilizado para simular a unidade piloto foi desenvolvido em Fortran 90 e foram utilizadas bibliotecas do mesmo. O cálculo dos rendimentos de cada um dos *lumps* é efetuado a partir de uma conversão fixa e dos dados da carga inseridos pelo usuário, tais como: RCC, K_{UOP} , Massa Molar (MM), porcentagem de Enxofre (% S), Massa Molar 550+ (MM 550+) e densidade (SPRG). O programa além de calcular o rendimento dos *lumps* gases, nafta e diesel e caracteriza e normaliza o rendimento de cada um dos pseudocomponentes dentro de cada *lump*.

Os balanços desta unidade estão representados pelas equações 10 e 11, as quais são integradas utilizando o procedimento de Runge Kutta-Fehlberg de quarta ordem. O procedimento de cálculo é feito de tal forma que é feita uma estimativa do erro da função calculada e a função referência, trabalhando com um erro global pré-determinado. Em

particular, no simulador desenvolvido, o erro estimado é calculado entre a conversão calculada e a conversão experimental.

Na Figuras 6.1 está detalhada a rotina de cálculo das propriedades dos componentes puros e das fases, sendo estas integradas no diagrama de blocos da Figura 6.2 que apresenta a rotina de cálculo do programa que simulará a unidade piloto de craqueamento.

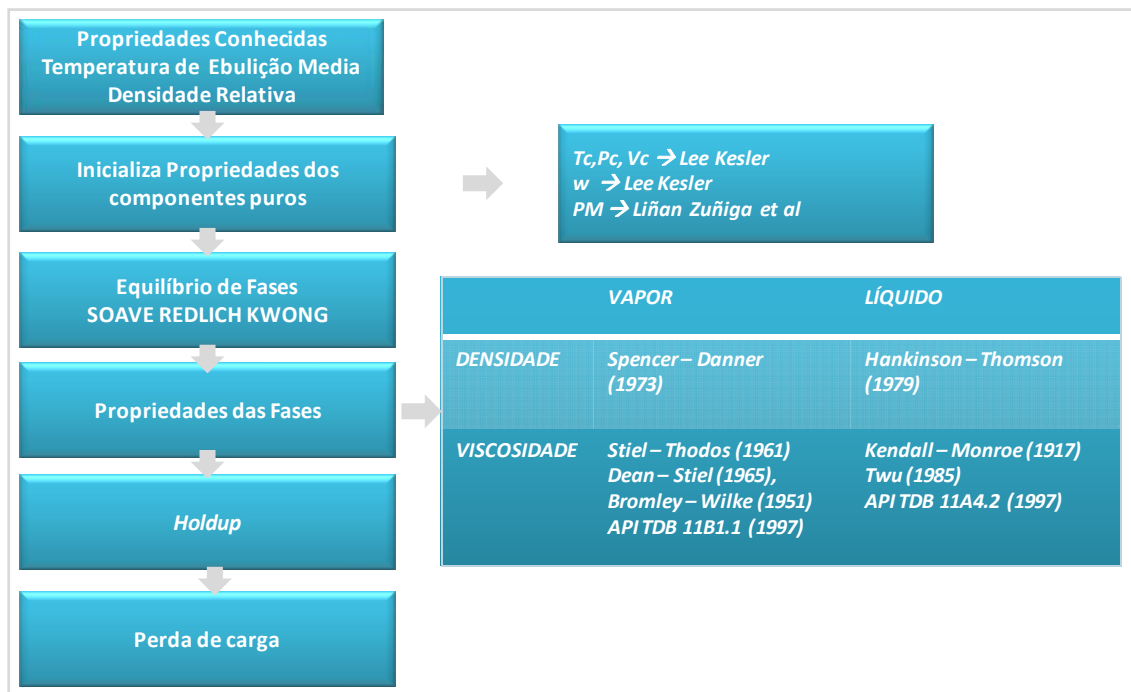


Figura 6.1 Cálculo das propriedades dos componentes puros e das fases.

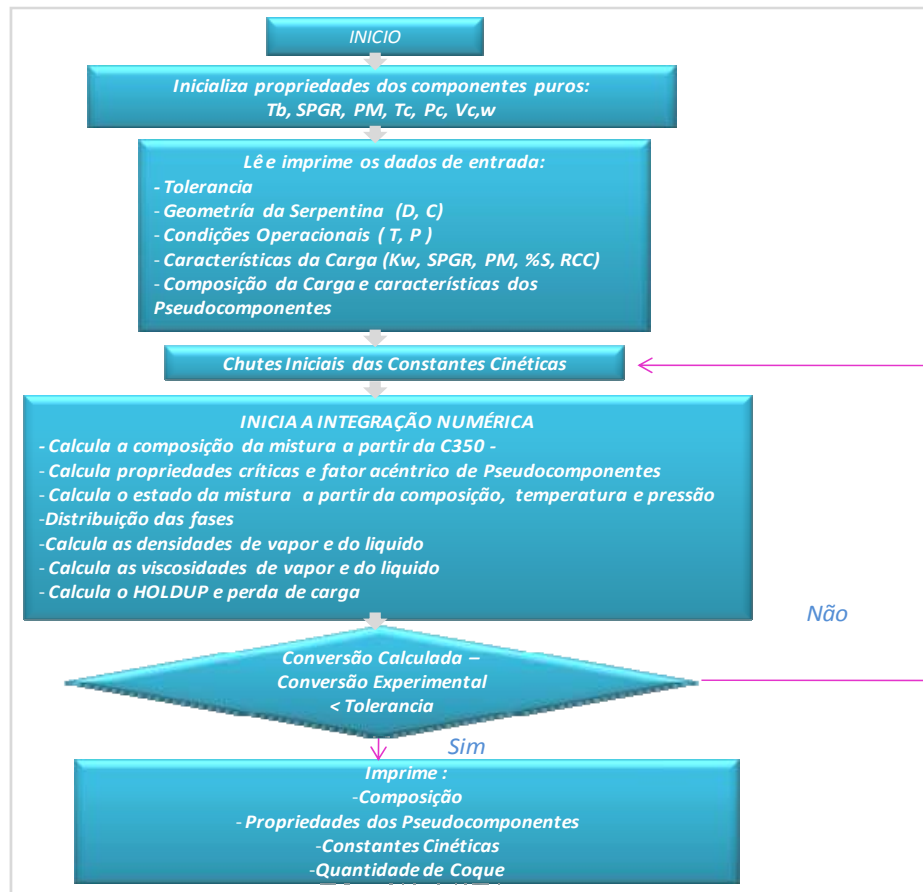


Figura 6.2. Procedimento de execução do Programa

Com o intuito de esquematizar o funcionamento do programa serão apresentados os resultados dos resíduos de vácuo RV-4 e RV-5.

Para as simulações e predições realizadas no programa foram utilizados os dados disponíveis correspondentes para as cargas RV – 4 e RV – 5.

Os dados de entrada da carga RV-4 que foi avaliada a uma temperatura de 512°C, e de cada um dos cortes se apresentam na Tabela 6.1 e 6.2:

Tabela 6.1. Dados de entrada da carga para o programa para RV – 4

RCC	K_{UOP}	MM	% S	M 550+	SPRG	VR ₀
14,5	12,08	1242,0	0,16	1584,0	0,9567	6,548

A conversão deste ensaio é de 6,85% e é fixo durante a avaliação. O valor da conversão é a soma dos rendimentos experimentais dos gases (H₂ – C₄), nafta e diesel.

$$\text{Conversão 350- (\%p)} = 6,85$$

Tabela 6.2. Dados dos cortes RV- 4

Fração	SPGR	% peso
350-400 °C	0,8715	2,83
400-450 °C	0,8933	2,14
450-475 °C	0,9090	1,09
475-500 °C	0,9192	1,1
500-550 °C	0,9341	2,24
550+ °C	0,9630	90,6

Assim os dados obtidos podem ser observados nas Tabelas 6.3 e 6.4, a seguir:

Tabela 6.3. Rendimentos calculados pelo programa para RV – 4

LUMPS		Rendimento (% massa)
Gases	H ₂ – C ₄	0,67
	C ₅ -75 °C	0,12
	75-125 °C	0,29
Nafta	125-150 °C	0,18
	150-185 °C	0,40
	185-204 °C	0,21
Total do Corte C ₅ -204 °C		1,8
Diesel	204-250 °C	0,82
	250-300 °C	1,36
	300-350 °C	1,70
Total do Corte 204 - 350 °C		1,8
Gasóleos	350-400 °C	3,20
	400-450 °C	3,30
	450-475 °C	2,10
	475-500 °C	2,14
	500-550 °C	5,18
Total do Corte 350 - 550 °C		15,92
Resíduos	550+ °C	77,68

Tabela 6.4. Arquivo de saída da composição do efluente para RV-4

	%P	SPGR	MM	Teb (°C)	FL (%P)	FV (%P)
H ₂	0,0021	0,0700	2,016	-250,80	0,0000	0,0001
H ₂ S	0,0030	0,7901	34,08	-60,34	0,0000	0,0002
C ₁	0,1015	0,3000	16,04	-161,49	0,0000	0,0057
C ₂ =	0,0724	0,3700	28,05	-103,71	0,0000	0,0041
C ₂	0,0980	0,3564	30,07	-88,63	0,0000	0,0055
C ₃ =	0,1693	0,5220	42,08	-47,70	0,0000	0,0095
C ₃	0,1149	0,5077	44,10	-42,07	0,0000	0,0064
iC ₄	0,0108	0,5631	58,12	-11,73	0,0000	0,0006
nC ₄	0,0706	0,5844	58,12	-0,50	0,0000	0,0039
1C ₄	0,0734	0,6013	56,11	-6,30	0,0000	0,0041
C ₅ -75 °C	0,1157	0,6607	93,11	59,80	0,0001	0,0398
75-125 °C	0,2941	0,7221	113,91	100,00	0,0001	0,0163
125-150 °C	0,1826	0,7446	131,96	137,50	0,0000	0,0101
150-185 °C	0,3975	0,7598	147,82	167,50	0,0001	0,0219
185-204 °C	0,2113	0,7809	164,31	194,50	0,0001	0,0116
204-250 °C	0,8244	0,8028	185,76	227,0	0,0003	0,0450
250-300 °C	1,3592	0,8280	221,14	275,0	0,0008	0,0732
300-350 °C	1,6999	0,8480	263,75	325,00	0,0015	0,0894
350-400 °C	3,2036	0,8639	313,58	375,00	0,0042	0,1616
400-450 °C	3,2953	0,8853	372,85	425,00	0,0069	0,1541
450-475 °C	2,0989	0,8999	423,91	462,50	0,0064	0,0890
475-500 °C	2,1441	0,9121	461,75	487,50	0,0083	0,0827
500-550 °C	5,1791	0,9272	524,22	525,00	0,0281	0,1621
550+ °C	77,6786	0,9813	1570,36	835,19	0,9430	0,0029

Na Figura 6.3 são apresentados os resultados obtidos no programa, para os rendimentos, e suas comparações com os dos dados experimentais. Para este tipo de carga RV – 4 é encontrado um bom ajuste dos dados a altas temperaturas de ebulição, mas a baixas temperaturas de ebulição os dados encontrados se afastam dos experimentais. Este afastamento que não é muito significativo pode ter ocorrido por imprecisões na caracterização das cargas.

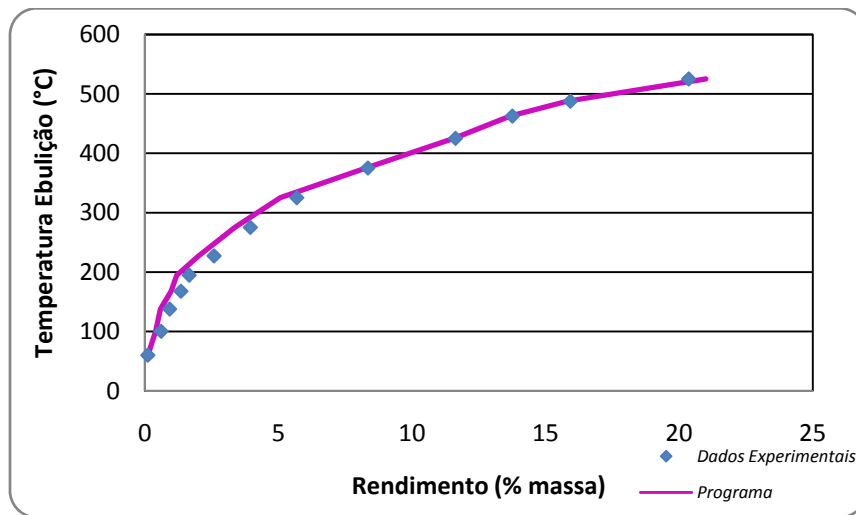


Figura 6.3 Rendimentos dos cortes para a carga RV - 4

A Figura 6.4 apresenta a tendência que segue a formação do coque. Assim, o intermediário exibe um crescimento nos primeiros segundos da operação onde ocorre o rompimento das barreiras energéticas referentes às resinas, asfaltenos, aromáticos e parafinas. Este período de indução pode ser chamado também um período pré – coque. Ao finalizar este período de indução ocorre a formação do coque, o qual aumenta com o tempo de reação. Na etapa de pré-coque a quantidade de coque formada é baixa, mas quando termina esta etapa a quantidade de coque aumenta significativamente.

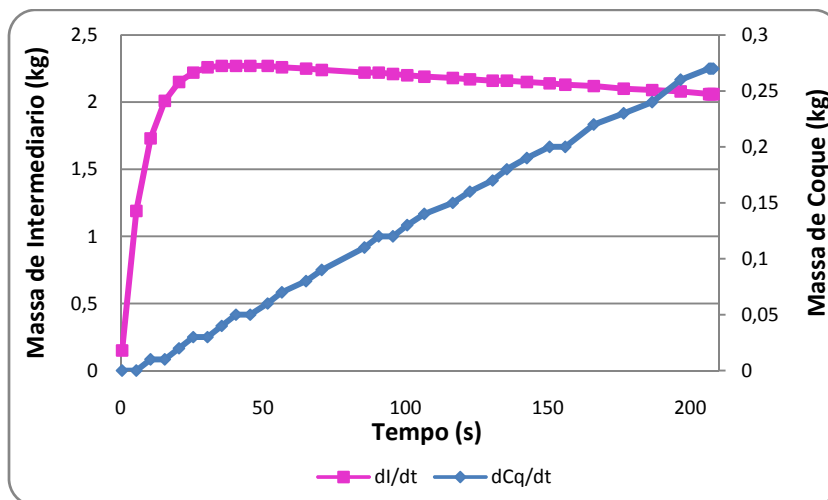


Figura 6.4. Variação do Intermediário e Coque com o tempo

A simples confirmação da formação do coque durante craqueamento térmico não tem sentido, a não ser que seja feito um estudo da sua cinética de formação, já que sua formação é intrínseca ao processo de rompimento de hidrocarbonetos. Assim a determinação da sua cinética de formação permite prever qual será o tempo de funcionamento da unidade.

Utilizando as equações 1, 23 e 24 foram determinadas as cinéticas dos destilados, intermediário e coque. Os valores encontrados são próprios do sistema reacional e concordam com dados reportados na literatura.

Tabela 6.5. Constantes Cinéticas e parâmetros de Arrhenius para RV -4

Propriedade	RV - 4
$k_1 (s^{-1})$	0,09984
$k_2 (s^{-1})$	5,5267E-2
$k_3 (s^{-1})$	7,42156E-4
$E_A (kCal/mol)$	0,1434E+5
$A (s^{-1})$	0,1593E+4
R^2	0,9237

A cinética desta reação se ajusta a uma cinética de primeira ordem tipo Arrhenius (Eq

1)

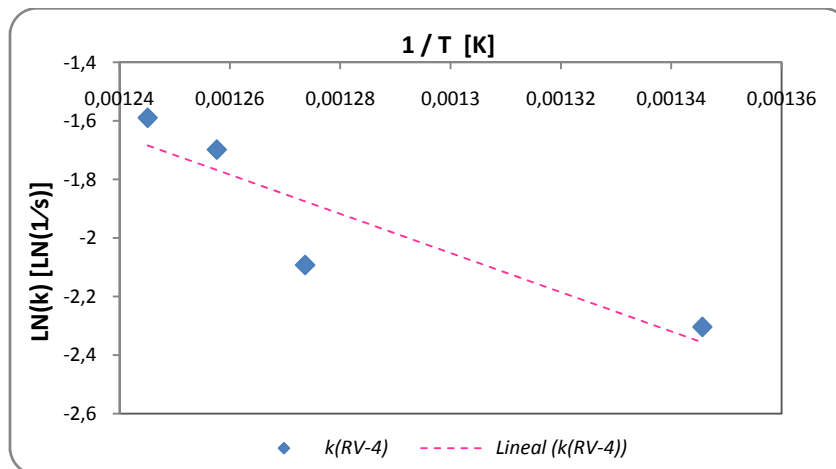


Figura 6.5. Constantes Cinéticas RV-4 (512°C)

O comportamento da fase líquida (Figura 6.6) foi como esperado, nos três primeiros cortes correspondentes a gases, nafta e diesel, com pequenas quantidades de líquido mesmo para as temperaturas relativamente elevadas. A quantidade de líquido no corte referente aos gasóleos é maior, lembrando-se que estes têm maior massa molar que as outras frações consideradas. Este comportamento deve-se ao fato de que a temperatura média de ebulição dos três primeiros cortes encontra-se dentro da faixa das temperaturas de craqueamento térmico (aprox. 480°C), sendo, portanto as fases líquidas então vaporizadas. Para os gasóleos somente uma pequena quantidade é vaporizada devido à maior massa molar e maior temperatura de ebulição. Este fato é importante e é responsável de evitar que frações pesadas vaporizadas sejam arrastadas até o topo da coluna, prejudicando as especificações dos produtos leves obtidos.

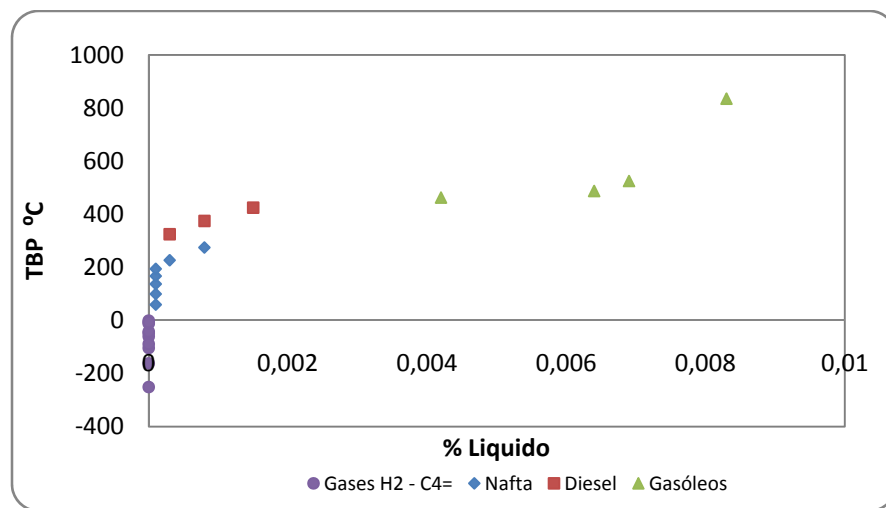


Figura 6.6 Comportamento da fração de líquido VS Temperatura média de Ebulição para RV-4

Na Figura 6.7 está apresentada a quantidade de leves na fase vapor para a fração residual do petróleo RV-4. Pode-se observar que à medida que a temperatura média de ebulição aumenta, aumenta também a quantidade de produtos vaporizados, especialmente sendo pertencentes a esta fase os gases, a nafta e o diesel, e uma menor quantidade de gasóleos. Como foi mencionado anteriormente, o conhecimento desta distribuição tem

importância para a definição das condições de operação da coluna, incluindo o reciclo da coluna de fracionamento.

A Figura 6.7 exibe a relação que existe entre a temperatura média de ebulição e a facilidade para o craqueamento. Assim, as moléculas que iniciam o rompimento das suas cadeias são as de menor massa molar como se amostra na Figura 6.8.

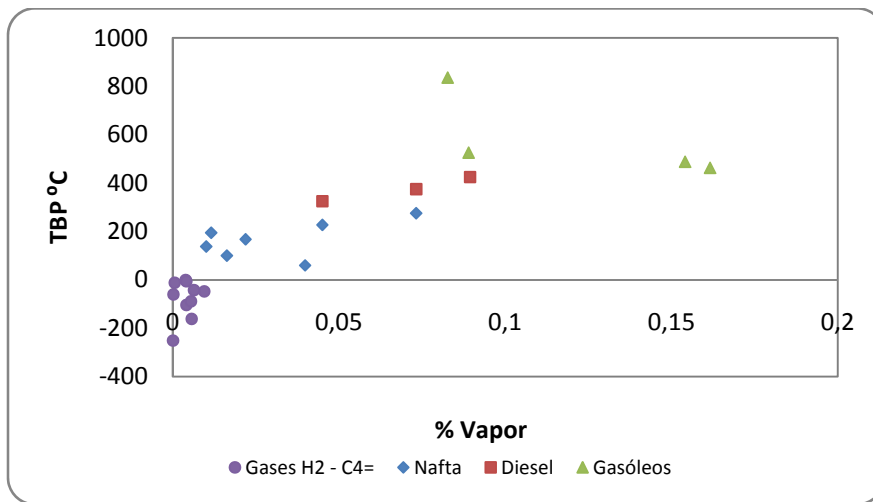


Figura 6.7 Comportamento da fração de Vapor VS Temperatura média de ebulição para RV-4

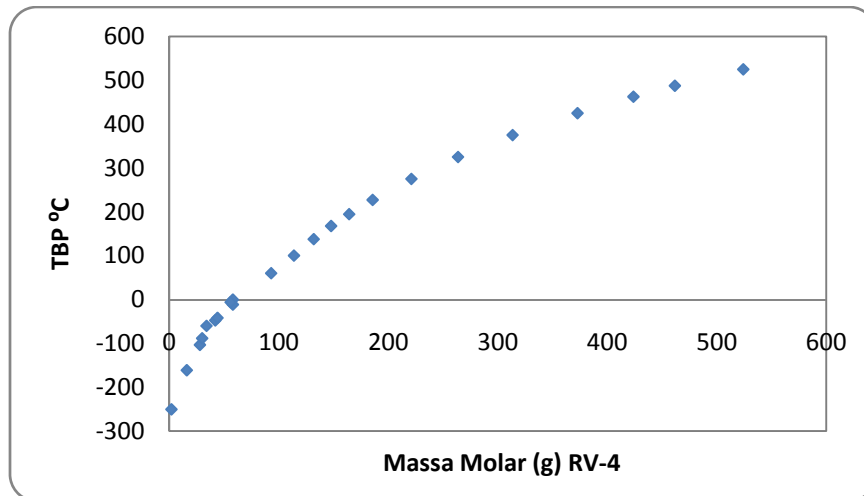


Figura 6.8 Massa Molar dos cortes da carga RV-4

Na Figura 6.9 é mostrada a densidade, onde estão representados cada um dos pontos referentes aos componentes de cada pseudocomponente; os valores variam entre 0,07 e 0,9272. Assim, à medida que aumenta a temperatura média de ebulição aumentam os valores da densidade, de tal modo é possível dizer que as frações mais leves apresentam menores valores de densidade como é o caso dos gases, nafta e diesel, e componentes mais pesados como o gasóleo apresentarão valores mais altos.

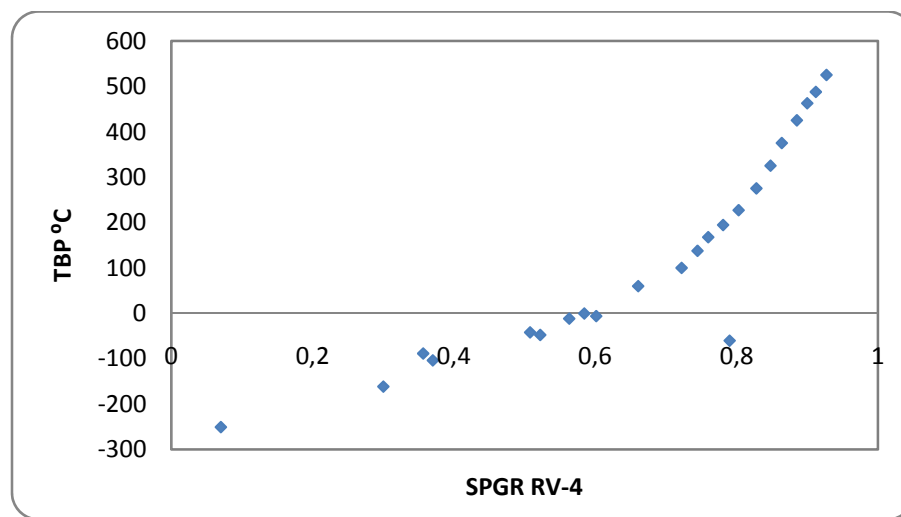


Figura 6.9 Densidade do resíduo ao vácuo RV-4.

Para a carga RV – 5 a 508°C, os dados de início seguem nas Tabelas 6.6 e 6.7:

Tabela 6.6. Dados de entrada da carga ao programa para RV – 5

RCC	K_{UOP}	MM	% S	MM 550+	SPRG	VR ₀
18,0	11,42	810,0	4,4	910,0	1,01361	1,698

A conversão nesta avaliação foi determinada da mesma maneira que para o RV-5

Conversão 350- (%p) = 13,4

Tabela 6.7. Dados dos cortes RV- 5

Fração	SPGR	% peso
350-400 °C	0,8715	2,83
400-450 °C	0,8933	2,14
450-475 °C	0,9090	1,09
475-500 °C	0,9192	1,1
500-550 °C	0,9341	2,24
550+ °C	0,9630	90,6

Executando o programa foram encontrados os seguintes resultados:

Tabela 6.8. Rendimentos calculados pelo programa para RV – 5

	LUMPS	Rendimento (% massa)
Gases	H ₂ – C ₄	1,84
	C ₅ -75 °C	0,86
	75-125 °C	1,29
Nafta	125-150 °C	0,69
	150-185 °C	1,04
	185-204 °C	0,76
Total do Corte C₅-204 °C		4,64
Diesel	204-250 °C	1,83
	250-300 °C	1,81
	300-350 °C	3,11
Total do Corte 204 - 350 °C		6,75
Gasóleos	350-400 °C	2,31
	400-450 °C	5,34
	450-475 °C	4,22
	475-500 °C	4,41
	500-550 °C	12,59
Total do Corte 350 - 550 °C		28,87
Resíduos	550+ °C	57,76

Tabela 6.9. Arquivo de saída da composição do efluente para RV-5

	%P	SPGR	MM	Teb (°C)	FL (%P)	FV (%P)
H ₂	0,0059	0,0700	2,02	-252,80	0,0000	0,0001
H ₂ S	0,1752	0,7901	34,08	-60,34	0,0000	0,0044
C ₁	0,2895	0,3000	16,04	-161,49	0,0000	0,0072
C ₂ =	0,1251	0,3700	28,05	-103,71	0,0000	0,0031
C ₂	0,2938	0,3564	30,07	-88,63	0,0000	0,0073
C ₃ =	0,3210	0,5220	42,08	-47,70	0,0000	0,0080
C ₃	0,3276	0,5077	44,10	-42,07	0,0000	0,0082
iC ₄	0,0307	0,5631	58,12	-11,73	0,0000	0,0008
nC ₄	0,2012	0,5844	58,12	-0,50	0,0000	0,0050
1C ₄	0,2094	0,6013	56,11	-6,30	0,0000	0,0052
C ₅ -75 °C	0,8604	0,6752	94,67	59,80	0,0001	0,0214
75-125 °C	1,2885	0,7279	114,47	100,0	0,0001	0,0320
125-150 °C	0,6926	0,7578	133,24	137,50	0,0001	0,0172
150-185 °C	1,0423	0,7846	150,23	167,50	0,0002	0,0258
185-204 °C	0,7565	0,8081	166,84	194,50	0,0001	0,0187
204-250 °C	1,8312	0,8265	187,91	227,0	0,0004	0,0452
250-300 °C	1,8076	0,8629	224,06	275,0	0,0006	0,0443
300-350 °C	3,1134	0,8822	266,57	325,00	0,0017	0,0754
350-400 °C	2,3091	0,9328	318,1	375,00	0,0021	0,0546
400-450 °C	5,3431	0,9590	376,65	425,00	0,0087	0,1206
450-475 °C	4,2196	0,9712	426,92	462,50	0,0107	0,0895
475-500 °C	4,4057	0,9812	463,94	487,50	0,0151	0,0875
500-550 °C	12,5941	0,9976	525,2	525,00	0,0671	0,2143
550+ °C	57,7565	1,0698	881,52	692,31	0,8927	0,1039

Representando os resultados da predição através do simulador desenvolvido obtém-se a Figura 6.10:

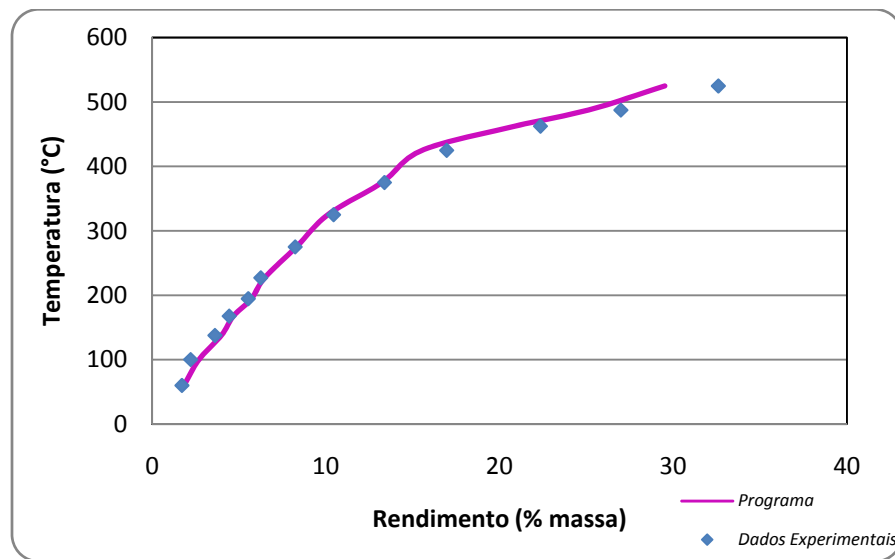


Figura 6.10. Rendimentos dos cortes para a carga RV – 5

Na Figura 6.10 pode-se observar que para outro tipo de fundo de vácuo o programa gerou dados muito próximos aos adquiridos na fase experimental, demonstrando o bom poder de predição do programa desenvolvido. No último dado que corresponde a uma temperatura média de 525°C, o valor encontrado é menor do que o experimental, no entanto a porcentagem de erro é apenas 9%. Além disso, este ponto representa os gasóleos que não fazem parte dos destilados das unidades de craqueamento térmico, sendo sua função condensar os vapores de frações pesadas na torre de fracionamento para evitar que cheguem ao topo da mesma.

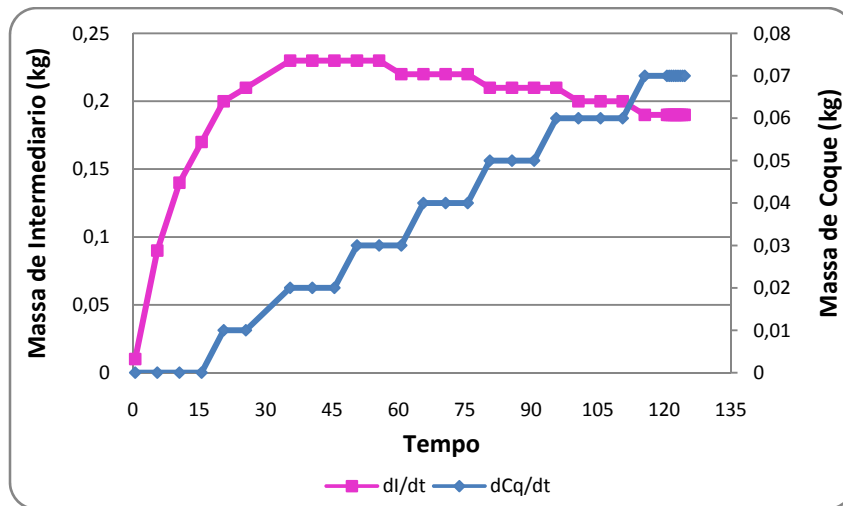


Figura 6.11. Variação do Intermediário e Coque em função do tempo para RV – 5

Na Figura 6.11 a formação de coque apresenta as mesmas etapas encontradas para o fundo RV– 4. Observa-se que a formação de coque aparece como sendo do tipo degrau. Isso se deve ao fato de que para diferentes tempos os valores de coque permaneciam constantes e os intervalos de tempo serem de somente cinco segundos.

Os valores de coque encontrados pelo programa para as cargas RV – 4 (0,27 kg) e RV – 5 (0,07 kg) são muito próximos aos reportados na Tabela 5.5. Desta forma, a quantidade de coque gerada durante o percurso dos experimentos foram muito bem preditas pelo simulador desenvolvido.

Os valores encontrados para os destilados, o intermediário e coque da carga RV – 5 são apresentados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10. Constantes Cinéticas e parâmetros de Arrhenius para RV – 5

Propriedade	RV – 5
$k_1 (s^{-1})$	0,0754
$k_2 (s^{-1})$	1,3703E-2
$k_3 (s^{-1})$	3,5176E-3
$E_A (kCal/mol)$	0,1475E+5
$A (s^{-1})$	0,1484E+4
R^2	0,9465

De acordo com a Figura 6.12, a cinética para este fundo de vácuo corresponde a uma cinética de primeira ordem tipo Arrhenius.

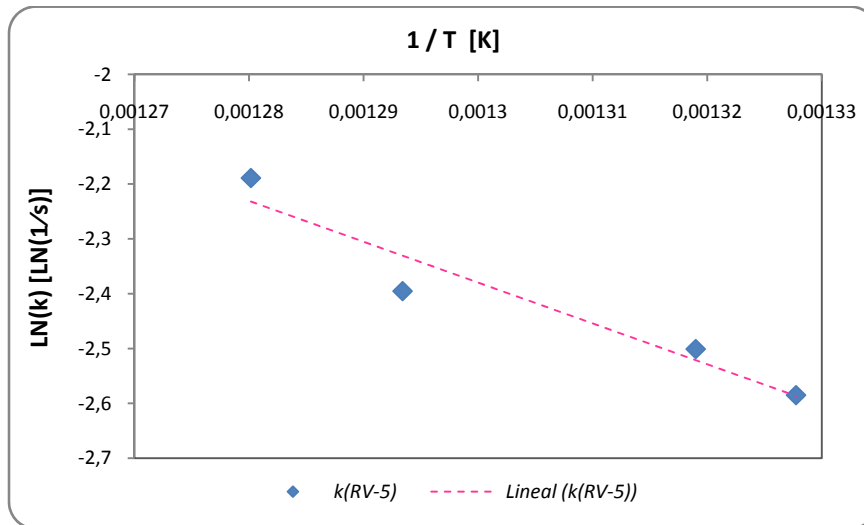


Figura 6.12. Constantes Cinéticas RV-5 (508°C)

A distribuição da fase líquida no resíduo de vácuo RV-5 (Figura 6.13) é similar à do RV-4, pois as duas são frações pesadas do petróleo. A massa de líquido nos pseudocomponentes gases, nafta e diesel, é muito pequena devido que às temperaturas de operação são maiores que suas temperaturas médias de ebulição. Desta forma, serão maiores as quantidades na fase

vapor (Figura 6.14) que na fase líquida, em resumo os valores da fase líquida estão na faixa de 0 – 0,009% e da fase vapor de 0 – 0,075%.

Este comportamento da fase vapor ratifica a teoria da conversão térmica, do item 4.1.

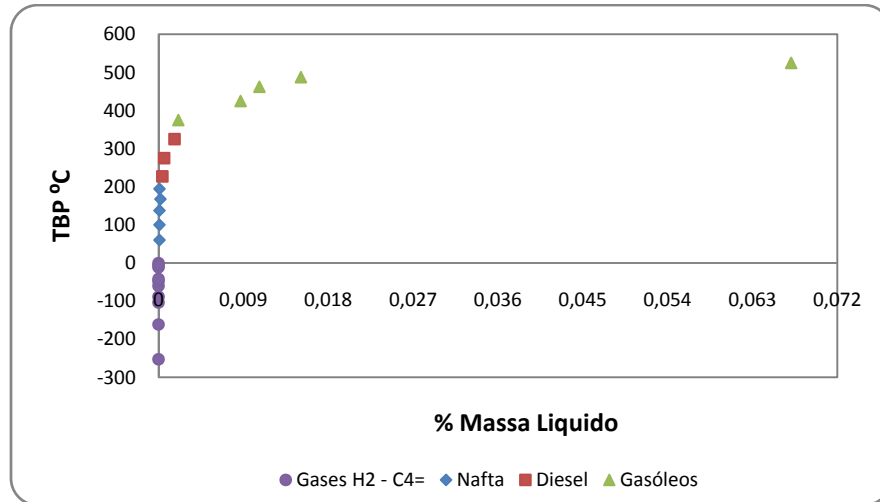


Figura 6.13 Comportamento da fração de líquido VS Temperatura média de Ebulição para RV-5

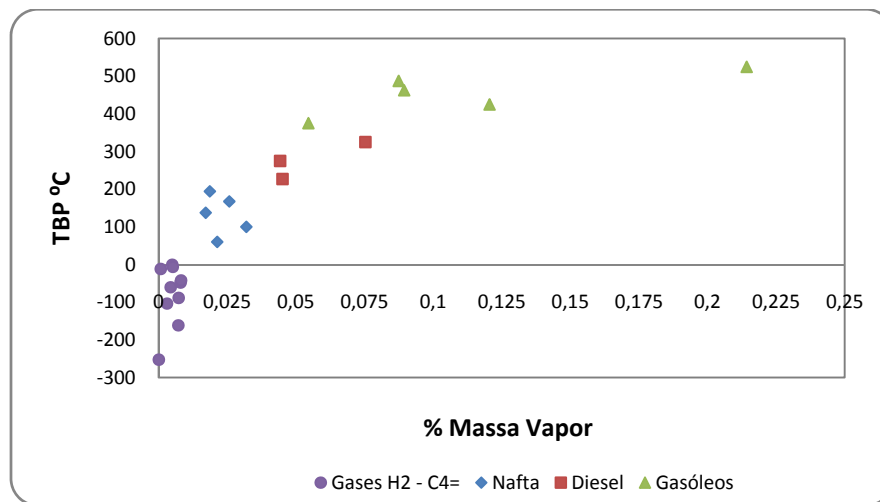


Figura 6.14 Comportamento da fração de Vapor VS Temperatura média de ebulição para RV-5

A massa molar dos cortes da carga RV-5 estão apresentadas na Figura 6.15, os componentes que geram menores quantidades de leves são as de maior massa molar que por sua vez são aqueles que possuem maiores temperaturas de ebulição.

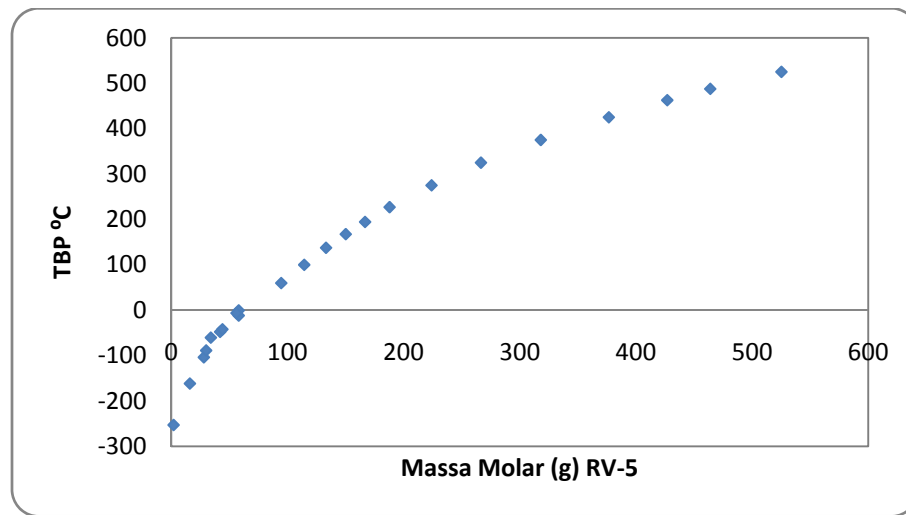


Figura 6.15 Massa Molar dos cortes da carga RV-5

A densidade do RV-5 é mostrada na Figura 6.16. Pode ser observado que com o aumento da massa molar tem-se um aumento da densidade. Assim, os gases têm densidades de até 0,6013, a nafta de 0,8081, o diesel de 0,8822 e finalmente o corte mais pesado e com maior temperatura de ebulição é dos gasóleos com valores de até 0,9976. Os dados obtidos através das simulações concordam com os valores experimentais e com os valores reportados na literatura.

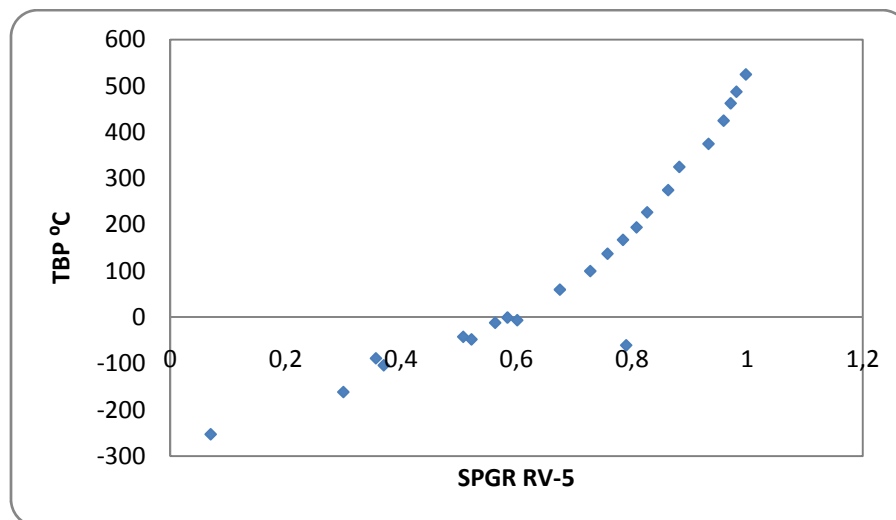


Figura 6.16 Densidade RV-5

CONCLUSÕES:

- O estudo dos processos de craqueamento térmico das frações residuais do petróleo, especialmente aquele relacionado com o fenômeno da formação do coque permite, mediante a determinação das constantes cinéticas, calcular as velocidades de formação do coque e assim prever situações operacionais nos equipamentos de processo de craqueamento térmico como o Forno. Neste estudo, considerando uma unidade piloto foram calculadas as energias de ativação para dois fundos com diferentes propriedades químicas e a diferentes temperaturas de operação sendo os valores encontrados: $0,1434E+5$ e $0,1475E+5$ para os fundos RV – 4 e RV – 5, respectivamente.
- Os simuladores desenvolvidos em Fortran 90 permitem fazer previsões na formação do coque com alta confiabilidade.
- Os valores do coeficiente de correlação são muito próximos à unidade o que indica que o programa desenvolvido, é útil na determinação dos parâmetros da equação de Arrhenius.
- As constantes cinéticas encontradas têm um bom ajuste, considerando-se uma cinética de primeira ordem.
- A determinação das constantes cinéticas da formação de coque é importante devido ao fato de possibilitar prever as variáveis operacionais, prever os tempos de campanha da unidade, sua rentabilidade, consumos de energia. Desta forma é possível através do uso do *software* desenvolvido fazer estudos e avaliações de políticas e condições operacionais que procurem reduzir as perdas econômicas por paradas não programadas da unidade por problemas de deposição de coque.

Os resultados apresentados até este Capítulo referem-se a Unidade Piloto que é isotérmica, ao contrário da Unidade Industrial que é considerada no próximo Capítulo.

CAPÍTULO 7

MODELAGEM DO FORNO INDUSTRIAL

7. MODELAGEM DO FORNO INDUSTRIAL

O desenvolvimento do simulador da unidade piloto, foi descrito no Capítulo anterior, servirá para realizar a modelagem da unidade industrial. A diferença na modelagem do processo da Unidade Piloto com a Unidade Industrial refere-se ao fato de que para esta última (fornalha industrial) não pode ser considerado regime isotérmico, sendo necessário incorporar os balanços de energia aos balanços de massa e de momento, além da equação de temperatura de parede.

Neste capítulo serão apresentados os balanços do sistema, as considerações feitas para desenvolver o programa do simulador, seu funcionamento e resultados obtidos a través das predições do comportamento de uma Unidade Industrial.

7.1 DESENVOLVIMENTO DO PROGRAMA DO SIMULADOR

O esquema de simulação considera que a serpentina de aquecimento é dividida em pequenos trechos em seqüência calculados individualmente, de tal modo a metodologia de integração do Runge Kutta – Felhberg precisou ser alterada. A fornalha que será simulada foi apresentada no item 3.3. Desta forma, a fornalha pode ser considerada um forno tipo caixa, com disposição horizontal dos tubos junto às paredes laterais; consta de três zonas importantes, a saber, chaminé, convecção e zona de radiação. No piso desta última zona estão situados os queimadores, os quais admitem uma quantidade de ar e combustível que aquecerá os tubos para atingir as temperaturas de craqueamento térmico.

O balanço de energia e a equação para determinar a temperatura de parede se apresentam a seguir, respectivamente:

$$(G_L C_{pL} + G_V C_{pV}) \frac{dT}{dX} = -A_T k_i C_i h_L \Delta H_i + \pi D U_{TP} (T_W - T) \quad \text{Eq 103}$$

$$K_w S \frac{dT_w}{dx} = \pi D U_{TP} (T_w - T) dx + Q D \pi dx \quad \text{Eq 104}$$

7.1.1 CÁLCULO DAS PROPRIEDADES

Para realizar o cálculo das propriedades dos pseudocomponentes puros foram empregadas as correlações recomendadas por Aladwani and Riazi (2005); o equilíbrio de fases foi calculado com a equação de estado de Soave – Redlich Kwong (1972). A convergência foi alcançada com o uso do procedimento modificado de Rachford-Rice (1952).

Enquanto as propriedades físicas, as correlações empregadas na viscosidade e densidade da fase líquida foram as de Kendall – Monroe (1917), Twu (1985), API TDB 11A4.2 (1997) e Hankinson – Thomson (1979), respectivamente ; o cálculo da viscosidade e densidade da fase vapor utilizaram API TDB 11B1.1 (1997), Stiel – Thodos (1961), Dean – Stiel (1965), Bromley – Wike (1951), e Spencer – Danner (1973), respectivamente; para a condutividade térmica da fase líquida são empregadas as 12C1.1, 12B1.1, 12A2.1, 12A3.2 do API TDB (1997), e para fase vapor 12C1.1, 12B1.1, 12B2.1, 12A1.1 do API TDB (1997); a capacidade calorífica para fase líquida utiliza o procedimento 7D2.2 API TDB (1997) e o procedimento 7D4.2 API TDB (1997) para a fase vapor.

Os coeficientes de transferência de calor para o escoamento bifásico usam as correlações de Kim e Ghajar (2006). O *holdup* é calculado com os métodos de Woldesemayat e Ghajar (2007), a perda de carga para escoamento monofásico utiliza a correlação de Romeo, Royo, Monzon (2002) e o escoamento bifásico a de Olujic (1985). Para a estimativa da massa molar emprega a correlação de Zuñiga Liñan *et al* (2007), enquanto para o caso de fluxo vertical, a contribuição da cabeça estática à queda de pressão utiliza a equação 27.

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right) = (h_L \rho_L + h_V \rho_V) X \sin \theta \quad \text{Eq 105}$$

O calor da reação é calculado com o método de Nelson (1969):

$$\Delta H_r = [\sum C_i \Delta H_{comb}^0]^{rea} - [\sum C_i \Delta H_{comb}^0]^{prod} + \int_{T_{ref}}^T C_p^{prod} dT \quad \text{Eq 106}$$

Onde ΔH_{comb}^0 é calculado com procedimento 14A1.3 API TDB (1997).

7.1.2 FUNCIONAMENTO DO PROGRAMA DO SIMULADOR

Com as especificações feitas no item 7.1 foi desenvolvido outro programa para simular a Fornalha industrial, utilizando as correlações do item 7.1.1. A seguir é apresentado o diagramas de fluxo dos cálculos realizados.

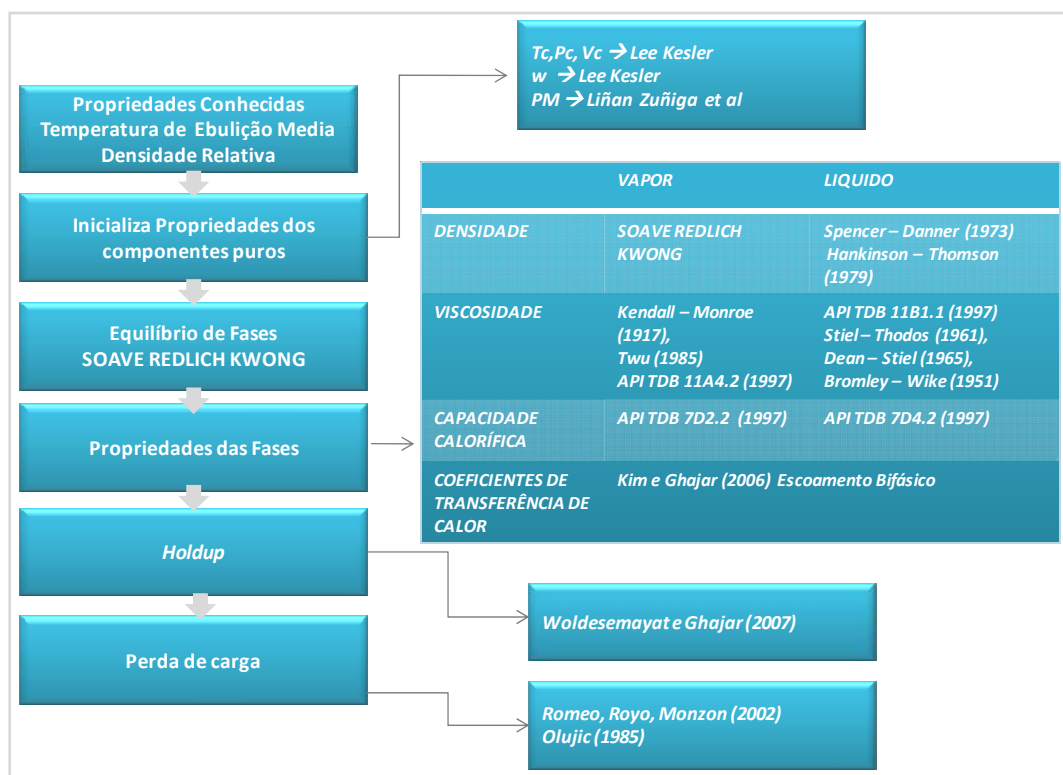


Figura 7.1 Cálculo das propriedades dos componentes puros e das fases para Unidade Industrial

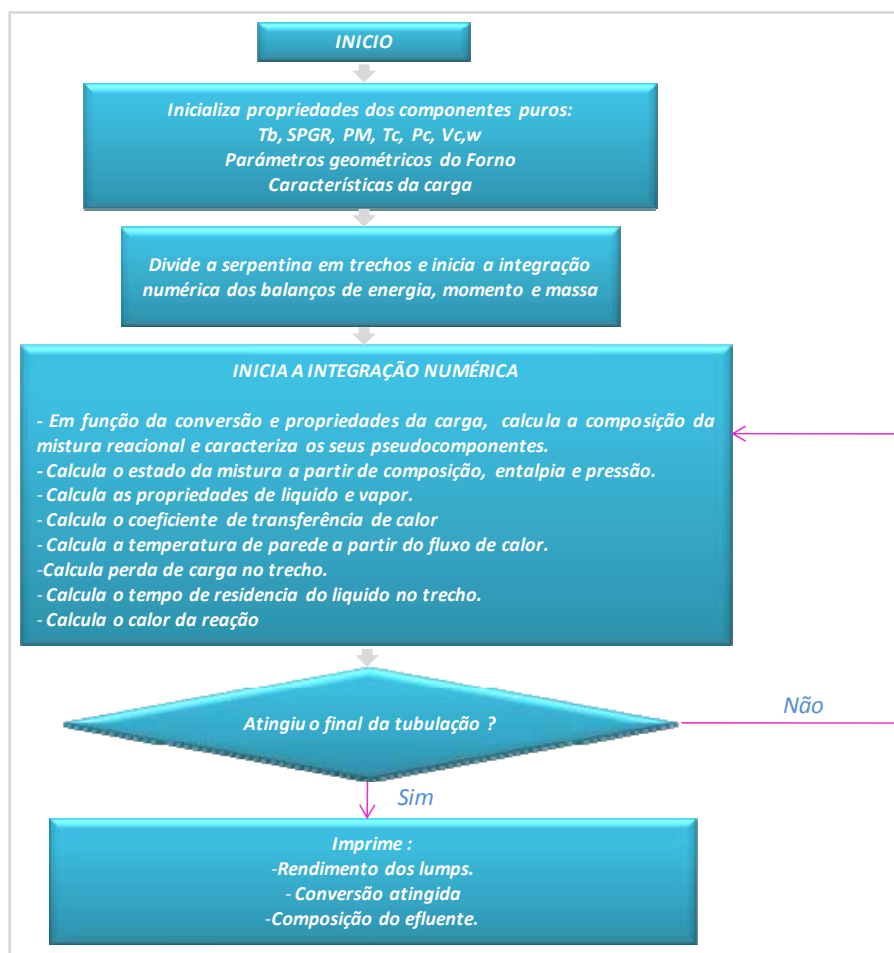


Figura 7.2 Procedimento de execução do programa do simulador da unidade industrial

Para esquematizar o funcionamento do simulador, foram utilizados dados do forno 23-H-1 da Refinaria Presidente Bernardes, apresentados nas tabelas 7.1, 7.2, 7.3 e 7.4.

Tabela 7.1 Condições de Operação do Forno

Temp. Carga (°C)	Pressão (psi)	Vazão Carga (kg/h)	Fluxo de Calor (Btu/ft ² h°F)
394	208	36644	8200

Tabela 7.2 Parâmetros geométricos da tubulação

Diâmetro Int. Tubulação (m)	Diâmetro Ext. Tubulação (m)	Comprimento tubo (m)	Espaçamento entre tubos	Número de tubos
0,084176	0,1016	13,183	0,207	36

Tabela 7.3 Propriedades da carga do 23-H-1

API	RCC	PM	K_{UOP}	%S
7,9	20,1	860	11,51	5,21

Tabela 7.4 Composição da carga do 23-H-1

Corte (°C)	%P	SPGR
350 – 400	0,00	0,8899
400 – 450	0,41	0,9111
450 – 475	1,61	0,9260
475 – 500	2,56	0,9340
500 – 550	8,87	0,9433
550+	86,55	1,091

Os dados obtidos da simulação da unidade 23- H-1 são apresentados nas Tabelas 7.5 e 7.6:

Tabela 7.5 Rendimentos dos cortes do 23-H-1

LUMPS	Rendimento (% massa)	
Gases	$H_2 - C_4$	3,49
	C_5-75 °C	0,94
	75-125 °C	2,28
Nafta	125-150 °C	1,20
	150-185 °C	1,86
	185-204 °C	1,43
	Total do Corte C_5-204 °C	7,71
Diesel	204-250 °C	2,75
	250-300 °C	2,35
	300-350 °C	5,13
Total do Corte 204 - 350 °C	10,23	
Gasóleos	350-400 °C	4,40
	400-450 °C	5,89
	450-475 °C	3,21
	475-500 °C	4,96
	500-550 °C	13,60
Total do Corte 350 - 550 °C	32,06	
Resíduos	550+ °C	46,51

Tabela 7.6 Arquivo de saída da simulação 23-H-1

	%P	SPGR	PM	Teb (°C)	FL (%P)	FV (%P)
H ₂	0,0107	0,07	2,016	-252,8	0,000002	0,000002
H ₂ S	0,3521	0,7901	34,079	-60,34	0,000152	0,000152
C ₁	0,5252	0,3	16,043	-161,49	0,000152	0,000152
C ₂ =	0,1694	0,37	28,054	-103,71	0,00006	0,00006
C ₂	0,5339	0,3564	30,07	-88,63	0,000201	0,000201
C ₃ =	0,4681	0,522	42,081	-47,7	0,000208	0,000208
C ₃	0,5941	0,5077	44,097	-42,07	0,00027	0,00027
iC ₄	0,0558	0,5631	58,124	-11,73	0,000029	0,000029
nC ₄	0,365	0,5844	58,124	-0,5	0,000201	0,000201
1C ₄	0,3798	0,6013	56,108	-6,3	0,000205	0,000205
C ₅ -75 °C	0,9355	0,6818	95,3478	59,8	0,00081	0,00081
75-125 °C	2,2564	0,7328	114,9407	100	0,002294	0,002294
125-150 °C	1,1905	0,7615	133,594	137,5	0,001437	0,001437
150-185 °C	1,8408	0,7848	150,2482	167,5	0,002594	0,002594
185-204 °C	1,418	0,8085	166,8754	194,5	0,002336	0,002336
204-250 °C	2,7266	0,827	187,9519	227	0,005452	0,005452
250-300 °C	2,3361	0,8543	223,4183	275	0,006394	0,006394
300-350 °C	5,093	0,8765	266,1713	325	0,019648	0,019648
350-400 °C	4,3439	0,9021	316,642	375	0,023789	0,023789
400-450 °C	5,8121	0,9269	375,7195	425	0,043891	0,043891
450-475 °C	3,2036	0,9531	426,7417	462,5	0,029773	0,029773
475-500 °C	4,9318	0,9606	463,9268	487,5	0,051019	0,051019
500-550 °C	13,5471	0,9685	525,6279	525	0,158435	0,158435
550+ °C	46,9106	1,0897	733,2192	650,2946	0,650651	0,650651

Com os dados encontrados na simulação foram originadas as figuras que descrevem o comportamento da carga no forno. Deste modo, a Figura 7.3 reflete o comportamento da fase líquida no forno. Os cortes de diesel e gasóleo são os que têm maior quantidade de fração líquida embora tenham alta temperatura de ebulição, pois, estas temperaturas são maiores que as temperaturas de operação o que limita a vaporização delas. O contrário ocorre com os cortes de gases e nafta, os quais apresentam quantidades mínimas de líquido e altas quantidades de vapor, como se pode observar na Figura 7.4. Os valores de líquido para o diesel é de até 0,04% e para os gasóleos é de até 0,65%, enquanto os valores para vapor variam entre 3,58E-4 e 0,126 %.

O fato de que as condições de operação da unidade industrial são muito mais severas de que às da unidade piloto faz com que a vaporização ocorra de forma mais rápida, como se evidencia na Figura 7.4.

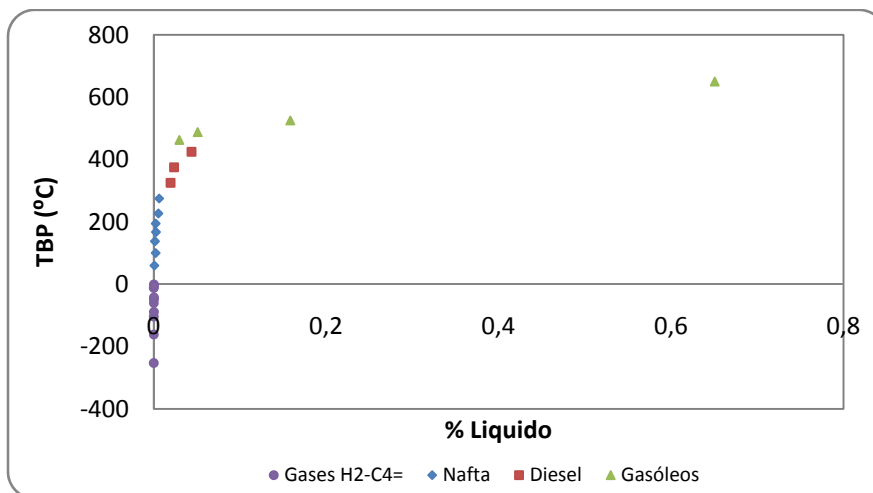


Figura 7.3 Comportamento da fração de líquido VS Temperatura média de Ebulição no 23H-1

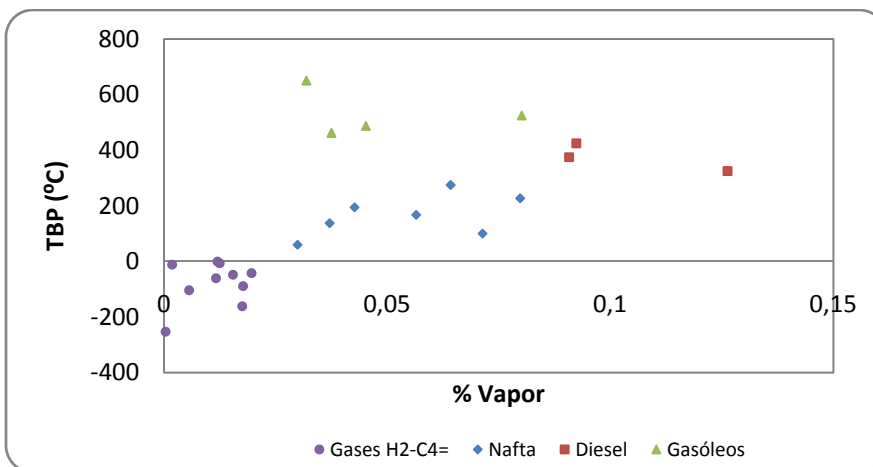


Figura 7.4 Comportamento da fração do vapor VS Temperatura média de Ebulição no 23-H-1

Na Figura 7.4, é exibida a facilidade que têm gases e nafta para passar à fase vapor, devido a sua baixa massa molar. Assim, a quebra das ligações é realizada sem muitas complicações uma vez que é iniciado o processo de craqueamento térmico, pois a energia da suas ligações é muito baixa e a quebra ocorre rapidamente; a distribuição da massa molar é apresentada na Figura 7.5.

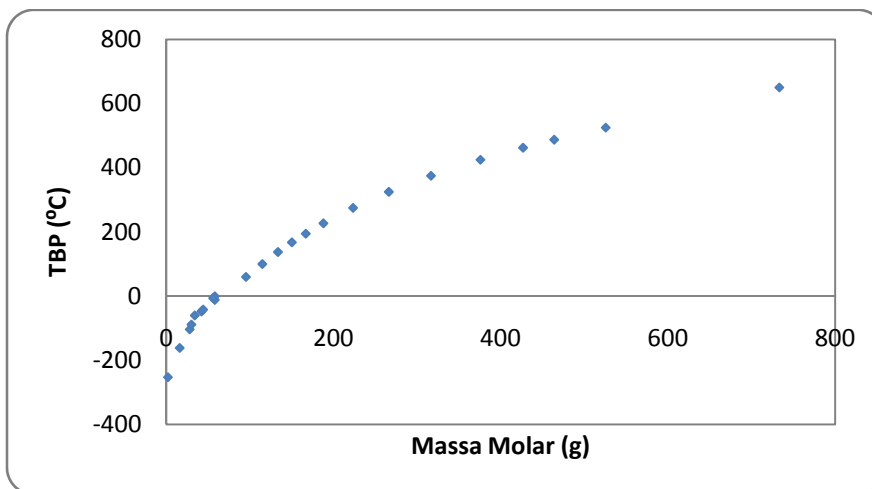


Figura 7.5 Distribuição da Massa Molar no 23-H-1

A densidade tem uma variação muito ampla, de 0,07 até 1,0897, os gases são aqueles com menor valor, à medida que aumenta a massa molar, aumentam os valores das densidades para os demais cortes.

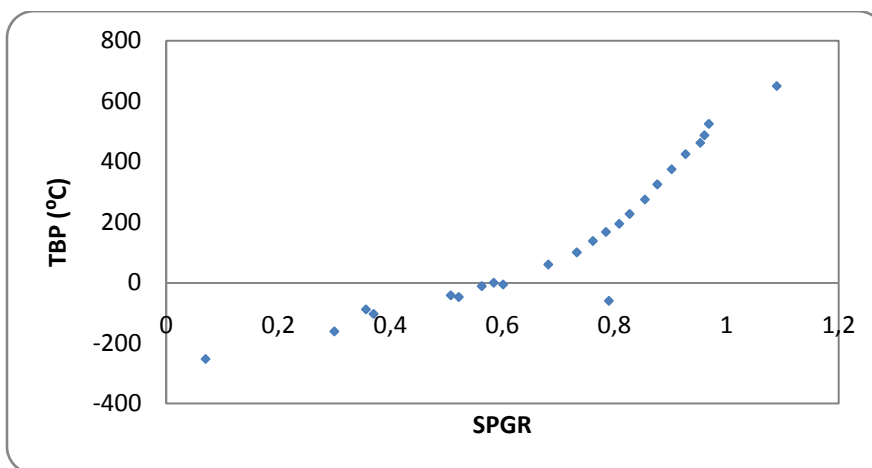


Figura 7.6 Comportamento da gravidade específica no 23-H-1

O simulador, além de fazer um excelente estudo do comportamento da carga e suas propriedades no principal equipamento, possibilita também avaliar o impacto das variáveis operacionais da unidade no seu desempenho. A seguir são apresentados os resultados obtidos da temperatura, pressão, conversão, temperatura de parede e velocidade média ao longo do comprimento.

O aumento da temperatura ao longo do comprimento da serpentina é descrito na Figura 7.7. À medida que a carga percorre os tubos da cima para baixo, ocorre um aumento da temperatura, atingindo a máxima temperatura ao chegar à zona de radiação, que corresponde ao tubo 36. É possível observar nesta figura também, o excelente ajuste dos dados encontrados com o simulador e os dados da planta industrial.

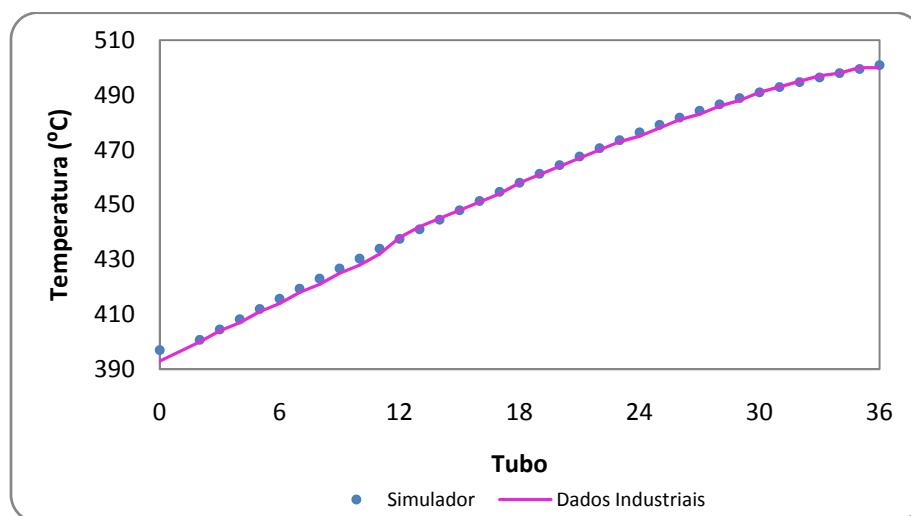


Figura 7.7 Temperatura ao longo da tubulação

O comportamento da pressão ao longo da tubulação é mostrado na Figura 7.8, onde pode ser observado que no início da serpentina a pressão é mantida nesses valores para facilitar o transporte da alimentação, a queda de pressão (aproximadamente 123 psi) é devida à vaporização da fase líquida pelo craqueamento da suas frações, o que concentra ainda mais a

fase gasosa. Os dados encontrados com o simulador diferem dos do forno industrial o que pode ter acontecido devido às pequenas mudanças nas quantidades dos gases, já que estes produzem mudanças nas pressões.

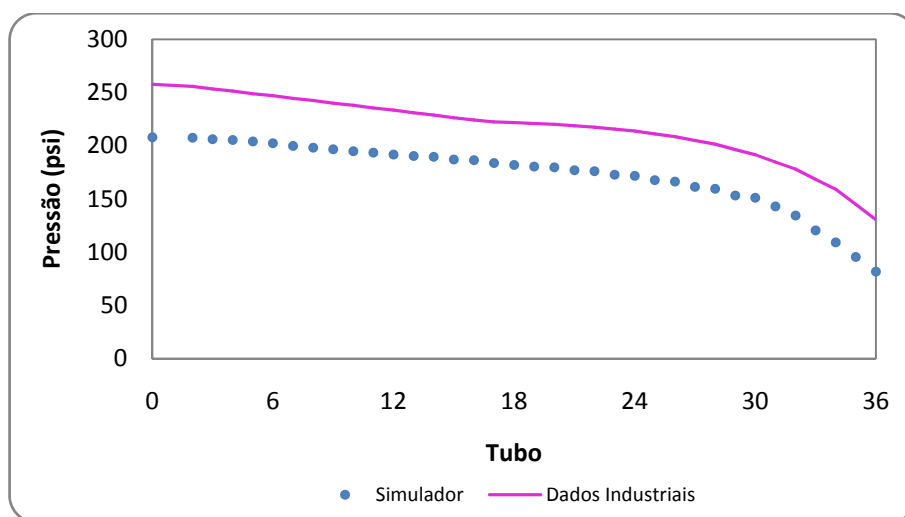


Figura 7.8 Queda de pressão ao longo da tubulação

A Figura 7.9 descreve o excelente ajuste entre os dados calculados pelo simulador e os dados da planta industrial. Dos parâmetros calculados pelo simulador, a conversão é um dos mais importantes, já que deixa saber qual irá ser o rendimento da carga alimentada na unidade.

A conversão tem um aumento continuado depois do tubo número 12, sendo este o ponto no qual está entrando na zona de radiação. Nesta região é onde as temperaturas são mais altas e onde terminam de ocorrer a quebras das interligações dos produtos com massa molar mais alta e é atingido o máximo de conversão.

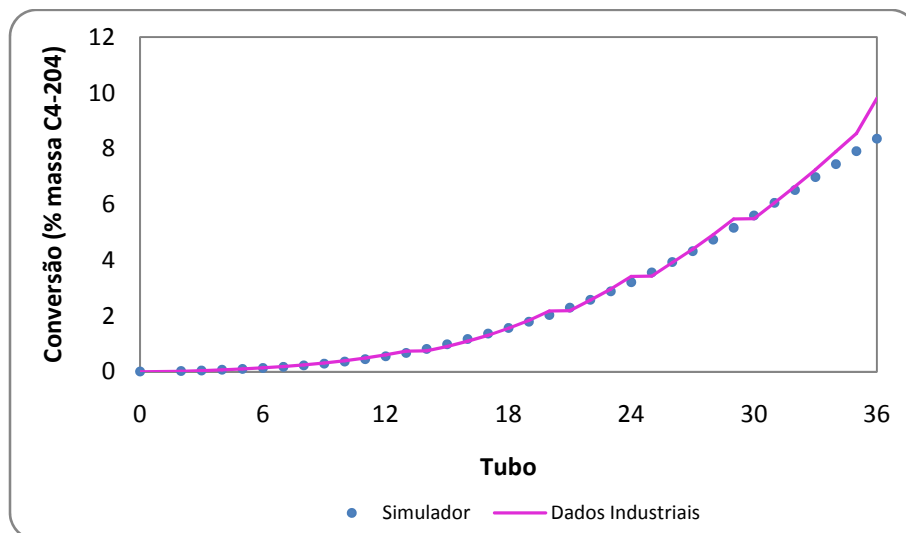


Figura 7.9 Conversão ao longo da tubulação

Finalmente, na Figura 7.10 são apresentados os resultados correspondentes à velocidade média ao longo da tubulação. A velocidade não apresenta mudanças significativas até chegar ao tubo número 12, onde a velocidade começa a variar e aumenta drasticamente até o final da serpentina. Isto ocorre por causa de diminuição no *holdup* do líquido.

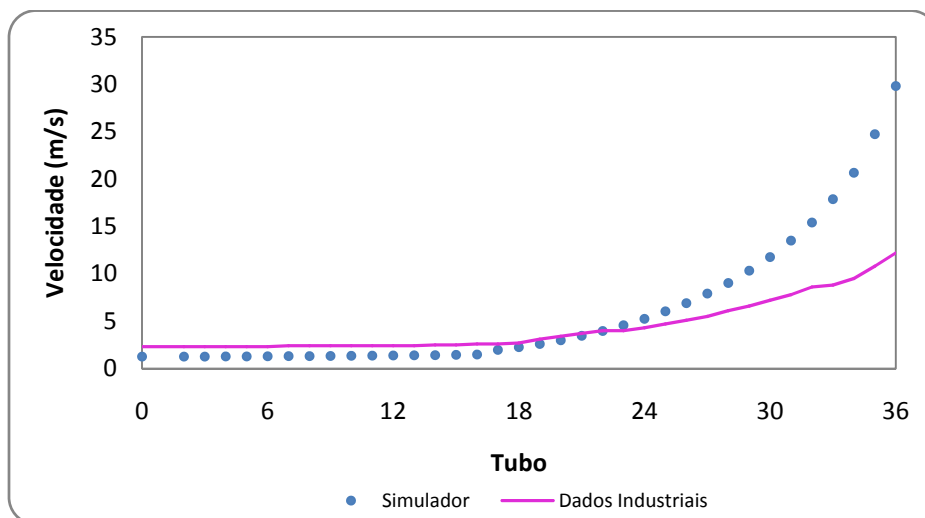


Figura 7.10 Velocidade média ao longo da tubulação.

Todos estes resultados apresentados anteriormente correspondem ao funcionamento da unidade considerando que não tem coque presente nas tubulações do equipamento.

Para realizar um melhor estudo do processo de craqueamento, foram gerados os gráficos da unidade quando opera com uma quantidade de coque suposta de forma arbitrária.

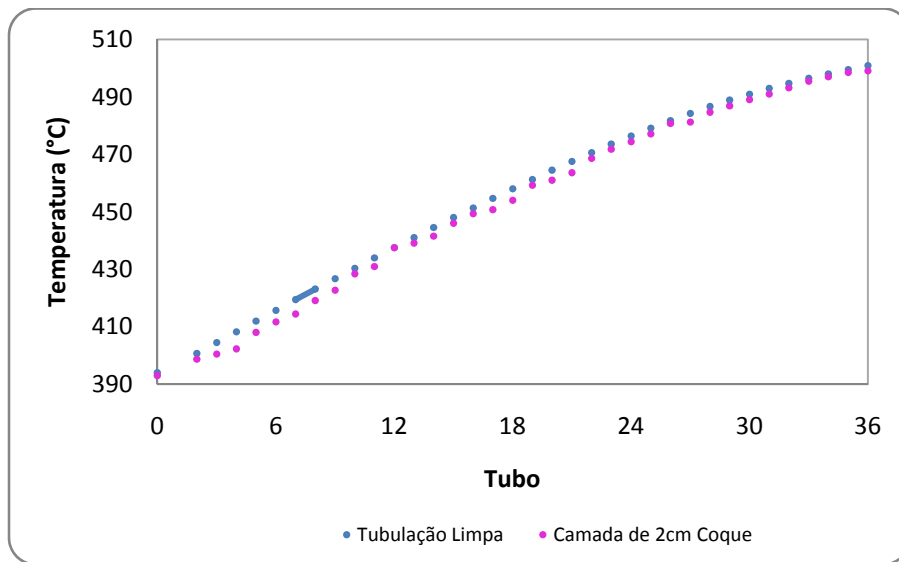


Figura 7.11 Perfil de Temperatura do forno com uma camada de coque.

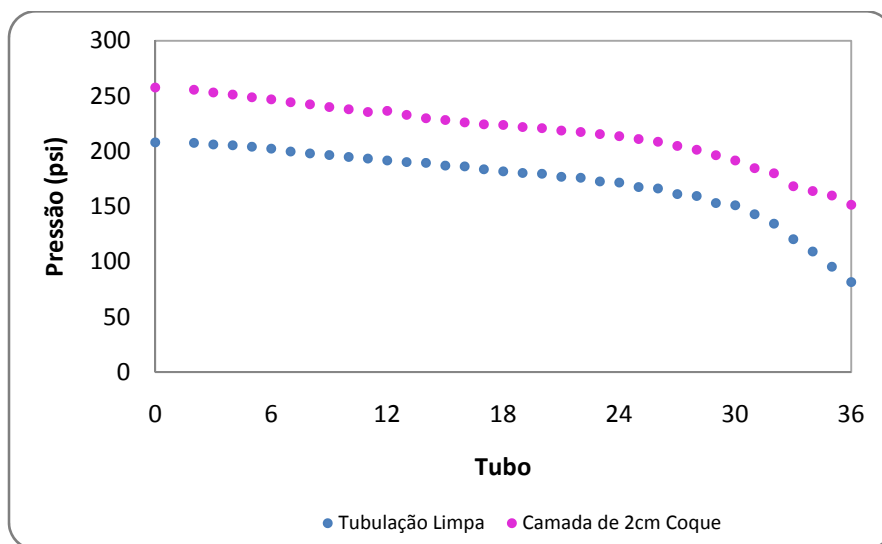


Figura 7.12 Perfil de Pressão do forno com uma camada de coque

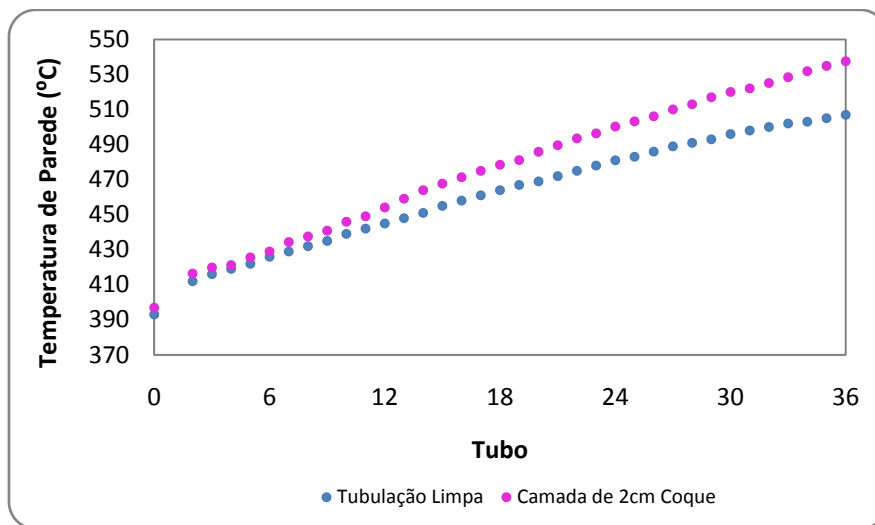


Figura 7.13 Temperatura de parede da tubulação

Nas Figuras 7.11, 7.12 e 7.13, foram apresentados os efeitos que têm a presença de uma camada de coque na tubulação.

Como era de esperar, e tal como acontece na indústria, a camada de coque presente nas tubulações obriga a diminuir as temperaturas de operação uma vez que são registrados aumentos de pressão nas tubulações, gerados por causa do coque que diminui o diâmetro interno nas tubulações. É importante poder prever tais situações para evitar o uso de temperaturas de operação excessivas que podem comprometer o desempenho da unidade (causando aumento rápido de deposição do coque) ou mesmo comprometer gravemente a integridade da tubulação.

As variações nas variáveis de operação têm uma influência direta na conversão da unidade, já que ao diminuir a temperatura serão atingidas menores conversões.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos das predições através do simulador apresentaram boa concordância com dados industriais. As diferenças encontradas entre os dados do simulador e os dados do forno industrial se devem basicamente a que a unidade industrial operou com resíduo atmosférico e não de vácuo.

O desenvolvimento deste tipo de simulador permitirá prever o funcionamento da unidade tanto nas propriedades da carga, como em suas variáveis operacionais o que permite prever pressionamentos e diminuições na conversão da unidade e desta forma avaliar o rendimento da mesma.

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

8. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

8.1 CONCLUSÕES

Os objetivos planejados ao início desta pesquisa, fundamentados na necessidade de maximizar a recuperação de leves de frações residuais do petróleo de forma econômica, foram desenvolvidos satisfatoriamente, resultando da simulação uma concordância nos dados experimentais para a unidade Piloto e a Unidade Industrial, embora seja necessário fazer alguns ajustes no simulador da unidade industrial para que não apresente diferenças quando sejam utilizados fundos atmosféricos em lugar de fundos ao vácuo.

Além dos resultados obtidos no simulador industrial não apresentarem um cem por cento de exatidão, os dados podem ser utilizados sendo de grande ajuda na análise operacional da unidade devido a que os valores determinados estão por encima dos reportados industrialmente oferecendo assim certo grau de segurança.

A finalidade destes simuladores é fundamentada na possibilidade de prever o comportamento da unidade de craqueamento térmico com os diferentes tipos de carga que sejam empregadas, possibilitando o fato de realizar ajustes na unidade para evitar problemas operacionais e perdas econômicas.

8.2 TRABALHOS FUTUROS

O fato de ter que realizar a maximização na recuperação de leves no processo de refino, impulsiona a continuar fazendo melhoras neste simulador para aperfeiçoar esta ferramenta e que seja grandemente utilizada nas unidades de craqueamento térmico da PETROBRAS. Dentro das sugestões encontram-se:

- Com os valores encontrados da energia de ativação, constantes cinéticas e fator de frequência, os quais são próprios do sistema reacional, podem ser calculadas as velocidades de deposição de coque na tubulação, para Unidade Industrial.
- Realizar estudos experimentais com fundos atmosféricos de tal forma que a data experimental seja enriquecida e leve a uma melhor representação dos dados desta natureza.
- Incluir dentro dos parâmetros operacionais o cálculo do *índice de coquização*.
- Incorporar dentro dos estudos de craqueamento térmico as análises dos diferentes tipos de coque que são gerados devido a sua natureza química.
- Aproveitar o desenvolvimento de novas correlações nos laboratórios LDPS e LOPCA para acoplar-lhas nos simuladores.

CAPÍTULO 9

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALADWANI, H.A., RIAZI, M.R. Some guidelines for choosing a characterization method for petroleum fractions in process simulators. *Chemical Engineering Research and Design*, v 83, n A2, p. 160-166, 2005.
2. ASKE, N. Characterization of crude oil components, asphaltene aggregation and emulsion stability by means of near infrared spectroscopy and multivariate analysis. Norwegian University of Science and Technology, p. 49, 2002.
3. BONNET, C. Process Furnaces. In: TRAMBOUZE, P. **Petroleum Refining: Materials and Equipment**. Institut Français du Pétrole Publications, 1999. Cap 5, p. 159-222.
4. BRIA, M., FILGUEIRAS, R. **Relatório Diter** [18], 1982. Petrobras R&D Center.
5. BROMLEY, L.A., WILKE, C.R. Viscosity behavior of gases. *Industrial & Engineering Chemistry*, v 43, n 7, p. 1641-1648, 1951.
6. CARLO, S.D. JANIS, B. Composition and Visbreakability of Petroelum Residues. *Chemical Engineering Science*, v 47, n 9 – 11, p. 2695 - 2700, 1992.
7. DEAN, D., STIEL, L. The viscosity of nonpolar gas mixtures at moderate and high pressures. *Aiche Journal*, v 11, n 3, p. 526-&, 1965.
8. DENTE, M., BOZANO, G., BUSSANI, G. The visbreaking process simulation: products amount and their properties prediction. In EUROPEAN SYMPOSIUM ON COMPUTER AIDED PROCESS ENGINEERING. 1995, v 19, p. S205 - S210.
9. Disponível em: <
http://www.onip.org.br/main.php?idmain=informacoes&mainpage=mini_glossario.htm#g>. Acesso em: 12 Mar. 2009.
10. Disponível em: <www.anp.gov.br/conheca/anuario-2008.asp>. Acesso em: 20 Fev. 2009.
11. FEINTUCH, H.M., NEGIN, K. M. FW Delayed Coking Process. In: MEYERS, R. **Handbook of Petroleum Refining Process**. 3. ed. Mc Graw Hill, 2004. Cap 12.2, p. 12.33-12.89.

12. FILHO, R.M., SUGAYA, M.D.F. A Computer Aided Tool for Heavy Oil Thermal Cracking Process Simulation. *Computers & Chemical Engineering*, v 25, n 4 - 6, p. 683 - 692, 2001.
13. FITZGERALD, D.J., DAUBERT, T.E. Viscosity. **API Technical Data Book-Petroleum Refining**. 6. ed. 1997. Cap 11.
14. GONÇALVES, M.L.A., RIBEIRO, D.A., TEXEIRA A.M.R.F., TEXEIRA, M.A.G. Influence of asphaltenes on coke formation during the thermal cracking of different Brazilian distillation residues *Fuel*, v 86, p. 619-623, 2007.
15. GONÇALVES, M.L.A., SILVA, C.D. Petróleo pesado e ultrapesado: reservas e produção mundial. *TN Petróleo*, v 57, p. 76-81, 2007.
16. GONZALES, M.C., MACIAS, N.A. Estudio del Comportamiento de las Propiedades Físicoquímicas y Reológicas de Mezclas de Crudos y su Relación con la Compatibilidad. Bucaramanga: Departamento de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander (Colômbia), 2004. 118 p. Tese Graduação.
17. GRAY, M.R. Chemistry of Upgrading and Hydrotreating Reactions. In: DEKKER, M. **Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils**. 1994.
18. HAMMAMI, A., FERWORN, K., NIGHWANDER, J. Asphaltenic crude oil characterization of effect of resins on the stability of asphaltenes. *Petroleum Science and Technology*, v 16, p. 227-246, 1998.
19. HAN, Y., XIAO, R., ZHANG, M. Combustion and pyrolysis reactions in a naphta cracking furnace. *Chemical Engineering Science*, v 29, n 1, p. 112 - 120, 2006.
20. HANAWALT, K.R., SINGH, G., DAUBERT, T.E. Thermal properties. **API Technical Data Book-Petroleum Refining**. 6. ed. 1997. Cap 7.
21. HANKINSON, R.W., THOMSON, G.H. A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures. *Aiche Journal*, v 25, n 4, p. 653-663, 1979.
22. HUGHES, G.C., WOHLGENANT, M.I., DOERKSEN. Visbreaking and Coking. In: MEYERS, R. **Handbook of Petroleum Refining Process**. 3. ed. Mc Graw Hill, 2004. Cap 12.1, p. 12.3-12.31.
23. JEGLA, Z. Optimum Arrangement of Tube Coil in Radiation Type of Tubular Furnace. *Heat Transfer Engineering*, v 29, n 6, p. 546 - 555, 2008.

24. JIA, N., MOORE, R.G., MEHTA, S.A., URSENBACH, M.G. Kinetic modeling of thermal cracking reactions. *Fuel*, p. 1-7, 2009.
25. JOSHI, J.B., PANDIT, A.B., KATARIA, K.L., KULKARNI, R.P., SAWARKAR, A.N., TANDON, D., RAMAN, Y., KUMAR, M.M. Petroleum residue upgradation via visbreaking: A review. *Industrial & Engineering Chemical Research*, v 47, p. 8960 - 8988, 2008.
26. KARIMZADEH, R., HEMATIAN, A., OMIDKHAH, M.R. The Effect of Coil Configuration on Run Length of Thermal Cracking Reactors. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v 5,(Article A118), p. 1 - 15, 2007.
27. KATARIA, K.L., KULKARNI, R.P., PANDIT, A.B., JOSHI, J.B., KUMAR, M. Kinetic Studies of Low Severity Visbreaking. *Industrial & Engineering Chemical Research*, v 43, p. 1373 - 1387, 2003.
28. KENDALL, J., POTTER, K.M. The viscosity of liquids. II. The viscosity-composition curve for ideal liquid mixtures. *Journal of the American Chemical Society*, v 39, n 9, p. 1787-1802, 1917.
29. KIM, J.Y., GHAJAR, A.J. A general heat transfer correlation for non-boiling gas-liquid flow with different flow patterns in horizontal pipes. *International journal of multiphase flow*, v 32, n 4, p. 447-465, 2006.
30. MANSOORI, G.A., JIANG, T.S., KAWANAKA, S. Asphaltene deposition and its role in petroleum production and processing. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, v 13, p. 18-31, 1987.
31. MARTÍNEZ, M.T., BENITO, A.M., CALLEJAS, M.A. Thermal cracking of coal residues: kinetics of asphaltene decomposition. *Fuel*, v 76, n 9, p. 871-877, 1997.
32. MASLANICKM M.K., LOBO, J.E., CHROSTOWSKI, C., HINDERLITER, P.M, DAUBERT, T.E., DANNER, R.P. Combustion. **API Technical Data Book-Petroleum Refining**. 6. ed. 1997. Cap 14.
33. MATEUS, FABIAN. Desenvolvimento do Modelo Computacional para Craqueamento Térmico. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 2006. 121 p. Tese (Mestrado)

34. MOHAMADALIZADEH, A., TOWFIHGI, J., KARIMZADEH, R., Modeling of catalytic coke formation in thermal cracking reactors. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v 82, p. 134-139, 2008.
35. NEGIN, K., VAN-TINE, F. FW/UOP Visbreaking Process. In: MEYERS, R. **Handbook of Petroleum Refining Process**. 3. ed. Mc Graw Hill, 2004. Cap 12.3, p. 12.91-12.106.
36. NIAEI, A., TOWFIGHI, J., SADRAMELI, S.M., KARIMZADEH, R. The Combined Simulation of Heat Transfer and Pyrolysis Reactions in Industrial Cracking Furnaces. *Applied Thermal Engineering*, v 24, p. 2251 - 2265, 2004.
37. OLUJIC, Z. Predicting two phase flow friction loss in horizontal pipes. *Chemical Engineering*, v 92, p. 45-50, 1985.
38. PASSOS, C.N., **Coqueamento Retardado**, Petrobras. 2006.
39. PRIETO, A.H. Procesos de Refino, in Refino, Gas y Marketing. Instituto Superior de la Energía. Repsol. 2004.
40. RADMANESH, R., CHAN, E., GRAN, M.R. Modeling of mass transfer and thermal cracking during the coking of Athabasca residues. *Chemical Engineering Science*, v 63, p. 1683 - 1691, 2008.
41. RANA, M.S., SÁMANO, V., ANCHIETA, J., DIAZ, J.A.I. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, v 86, p. 1216-1231, 2007.
42. ROMEO, E., ROYO, C., MONZON, A. Improved explicit equations for estimation of the friction factor and smooth pipes. *Chemical Engineering Journal*, v 86, n 3, p. 369-374, 2002.
43. SAWAKAR, A.N., PANDIT, A.B., SAMANT, S.D., JOSHI, J.B. Petroleum Residue Upgrading Via Delayed Coking: A Review. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v **85**, p. 1-24, 2007.
44. SCHABRON, J.F., PAULI, A.T., and ROVANI-Jr, J.F. Residua Coke Formation predictability maps. *Fuel*, v 81, p. 2227 - 2240, 2002.
45. SHEN, H., DING, Z., LI, R. Thermal conversion—an efficient way for heavy residue processing. IN WORLD PETROLEUM CONGRESS, XV, 1998.

46. SHEU, E.Y. Petroleum asphaltene - properties, characterization and issues. *Energy & Fuels*, v 16, p. 74-82, 2002.
47. SOAVE, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, v 27, p. 1197-1203, 1972.
48. SPEIGHT, J.G. Thermal Cracking. In: DEKKER, M. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4. ed. 1999.
49. SPENCER, C.F., DANNER, R.P. Prediction of Bubble-Point Density of Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v 18, n 2, p. 230-234, 1973.
50. STEHLÍK, P., KOHOUTEK, J., JEBACEK, V. Simple mathematical model of furnace and its possible applications. *Computers & Chemical Engineering*, v 20, n 11, p. 1369 - 1372, 1996.
51. STIEL, L., THODOS, G. The viscosity of nonpolar gases at normal pressures. *Aiche Journal*, v 7, n 4, p. 611-615, 1961.
52. STORM, D.A., DECANIO, S.J., EDWARDS, J.C., SHEU, E.Y. Sediment formation during heavy oil upgrading. *Petroleum Science and Technology*. **15**, p. 77-102, 1997.
53. STRAUZ, O. Molecular mechanics of aggregates of asphaltene and resins of the Athabasca Oil. *Petroleum Science and Technology Journal*, v 19, p. 231 - 243, 2001.
54. SUGAYA, MARCOS DE FREITAS. Cinética e modelagem do craqueamento térmico de frações residuais de petróleo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, 1994. 185 p. Tese (Mestrado)
55. TWU, C.H. Internally Consistent correlation for predicting liquid viscosities of petroleum fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v 24, n 4, p. 1287-1293, 1985.
56. WANG, J., ANTHONY, E.J. A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes. *Chemical Engineering Science*, v 58, p. 157 - 162, 2003.
57. WOLDESEMAYAT, M., GHAJAR, A.J. Comparison of void fraction correlations for different flow patterns in horizontal and upward inclined pipes. *International journal of multiphase flow*, v 33, n 4, p. 347-370, 2007.

58. WU, R.R., DAUBERT, T.E. Thermal conductivity. **API Technical Data Book-Petroleum Refining**. 6. ed. 1997. Cap 12.
59. YAN, L., ZHANG, X., ZHANG, S. The Study of Molecular Modeling for Heavy Oil Thermal Cracking. *Chemical Engineering Technology*, v 30, n 9, p. 1166 - 1175, 2007.
60. ZUÑIGA, L.L., LIMA, N.M.N., BALLESTEROS, J.H., PLAZAS, L.T., ROCHA, R.S.,BATISTELLA, C.B., WOLF, M.R., MACIEL-FILHO,R., MEDINA, L. Simulation of molecular distillation process. 1. Formulation of generalized correlation for predicting heavy liquid petroleum fractions properties of Brazilian oil petroleum.

CAPÍTULO 10

ANEXOS

ANEXOS

CORRELAÇÕES DO CÁLCULO DAS PROPRIEDADES

EQUILÍBRIO DE FASES

✓ SOAVE-REDLICH KWONG 1972

$$A_i = 0.42747\alpha_i \frac{P_{ri}}{T_{ri}^2} \qquad B_i = 0.08664 \frac{P_{ri}}{T_{ri}}$$

$$\alpha_i^{0.5} = [1 + m_i(1 - T_{ri}^{0.5})]^2$$

$$m_i = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2$$

$$A = \sum_i \sum_j Y_i Y_j (1 - K_{ij})(A_i A_j)^{0.5} \qquad B = \sum_i Y_i B_i$$

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0$$

$$\ln \phi_i = (Z - 1) \frac{B_i}{B} - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(2 \frac{A_i^{0.5}}{A^{0.5}} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right)$$

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} = \frac{\phi_{iL}}{\phi_{iV}}$$

✓ Rachford-Rice 1952: Método de Convergência

$$f^n = \sum_i^n y^i - \sum_i^n x^i = \sum_i^n \frac{(K_i - 1)Z_i}{(K_i - 1)\beta_n + 1}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_n = - \sum_i^n \frac{1}{Z_i} \left[\frac{(K_i - 1)Z_i}{(K_i - 1)\beta_n + 1} \right]^2$$

$$\beta_{n+1} = \beta_n - \frac{f_n}{\left(\frac{\partial f}{\partial \beta}\right)_n}$$

VISCOSIDADE DA FASE LÍQUIDA

✓ Kendall – Monroe 1917

$$\mu_m = \left(\sum_{i=1}^n x_i \mu_i^{1/3} \right)^3$$

X = Fração molar

μ = [cp]

✓ TWU 1985

$$Tc^0 = Tb(0.533272 + 0.191017E - 3Tb + 0.779681E - 7Tb^2 - 0.284376E - 10Tb^3 + 0.959468E28 / Tb^{13})^{-1}$$

$$\alpha = 1 - Tb / Tc^0$$

$$SG^0 = 0,843593 - 0,128624 \alpha - 3,36159 \alpha^3 - 13749,5 \alpha^{12}$$

$$\ln(v_2^0 + 1,5) = 4,73227 - 27,0975 \alpha + 49,449 \alpha^2 - 50,4706 \alpha^4$$

$$\ln(v_1^0) = 0,801621 + 1,37179 \alpha + \ln(v_2^0)$$

$$\Delta SG = SPGR - SG^0$$

- Viscosidade a 210 °F

$$|x| = |1,99873 - 56,7394 / Tb^{0,5}|$$

$$f_2 = |x| \Delta SG - 21,1141 \Delta SG^2 / Tb^{0,5}$$

$$\ln(v_2 + 450 / Tb) = \ln(v_2^0 + 1,5) \left(\frac{1 + 2f_2}{1 - 2f_2} \right)^2$$

- Viscosidade 100 °F

$$f_1 = 1,33932|x|\Delta SG - 21,1141\Delta SG^2 / Tb^{0,5}$$

$$\ln(v_1 + 450 / Tb) = \ln(v_1^0 + 450 / Tb) \left(\frac{1 + 2f_2}{1 - 2f_2} \right)^2$$

- Viscosidade a qualquer temperatura

$$Z_i = v_i + 0,7 + \exp(-1,47 - 1,84v_i - 0,51v_i^2)$$

$$B = \frac{\log_{10}\log_{10}Z_1 - \log_{10}\log_{10}Z_2}{\log_{10}T_1 - \log_{10}T_2}$$

$$\log_{10}\log_{10}Z = \log_{10}\log_{10}Z_1 + B(\log_{10}T - \log_{10}T_1)$$

$$v = Z - 0,7 - \exp[-0,7487 - 3,295(Z - 0,7) + 0,6119(Z - 0,7)^2 - 0,3193(Z - 0,7)^3]$$

v = [cS]

- ✓ API 1997 Procedure 11A4.2

- Viscosidade a 100°F

$$a_1 = 34,931 - 8,84387E - 2Tb + 6,73513E - 5Tb^2 - 1,01394E - 8Tb^3$$

$$a_2 = -2,92642 + 6,98405E - 3 - 5,09947E - 6Tb^2 + 7,49378E - 10Tb^3$$

$$\log_{10}v_{ref} = -1,35579 + 8,16059E - 4Tb + 8,38505e - 7Tb^2$$

$$\log_{10}v_{cor} = a_1 + a_2K_{UOP}$$

$$v_{100} = v_{ref} + v_{cor}$$

- Viscosidade a 210°F

$$\log_{10} v_{210} = -1,92353 + 2,41071E - 4Tb + 0,51130 \log_{10}(Tb v_{100})$$

- Viscosidade a qualquer temperatura

$$Z_i = v_i + 0,7 + \exp(-1,47 - 1,84v_i - 0,51v_i^2)$$

$$B = \frac{\log_{10} \log_{10} Z_1 - \log_{10} \log_{10} Z_2}{\log_{10} T_1 - \log_{10} T_2}$$

$$\log_{10} \log_{10} Z = \log_{10} \log_{10} Z_1 + B(\log_{10} T - \log_{10} T_1)$$

$$v = Z - 0,7 - \exp[-0,7487 - 3,295(Z - 0,7) + 0,6119(Z - 0,7)^2 - 0,3193(Z - 0,7)^3]$$

v = [cS]

DENSIDADE DA FASE LÍQUIDA

✓ Hankinson e Thomson 1979

$$V_{cm} = 0,25 \left[\sum_i x_i V_i^* + 3 \left(\sum_i x_i V_i^{*2/3} \right) \left(\sum_i x_i V_i^{*1/3} \right) \right]$$

$$T_{cm} = \frac{[\sum_i x_i (V_{C_i} T_{C_i})^{0,5}]^2}{V_{cm}}$$

$$V^{(0)} = 1 + a(1 - Tr)^{1/3} + b(1 - Tr)^{2/3} + c(1 - Tr) + d(1 - Tr)^{4/3}$$

$$V^{(\delta)} = \frac{e + fTr + gTr^2 + hTr^3}{Tr - 1,00001}$$

$$\frac{1}{\rho} = V^* V^{(0)} (1 - wV^{(\delta)})$$

V^* pode ser substituído por V_c com um erro menor a 1%.

a	b	c	d	e	f	g	h
-1.52816	1.43907	-0.81446	0.190454	-0.296123	0.386914	-0.0427258	-0.0480645

$$V_c = [\text{cm}^3/\text{gmol}] \quad \rho = [\text{gmol}/\text{cm}^3]$$

VISCOSIDADE DA FASE VAPOR

✓ API TDB 11B1.1 1997

$$\mu = \frac{1000AT^B}{\left(1 + \frac{C}{T} + \frac{D}{T^2}\right)}$$

μ = Viscosidade absoluta, cP.

T = Temperatura, °R

A, B, C, D = Coeficientes de correlação.

✓ Stiel – Thodos 1961

- Para hidrocarbonetos:

Para $Tr \leq 1.5$

$$N = 3,4E - 4T_r^{0,94}$$

Para $Tr > 1.5$

$$N = 1,778E - 4(4,58T_r - 1,67)^{0,625}$$

- Para hidrogênio

Para $Tr \leq 1.5$

$$\mu = 3,7E - 5T^{0,94}$$

Para $Tr > 1.5$

$$\mu = 9,071E - 4(7,639E - 2T - 1,67)^{0,625}$$

$$\xi = 5,4403 \frac{T_C^{1/6}}{MM^{0,5} P_C^{2/3}}$$

$$\mu = N/\xi$$

$$\mu = [\text{cP}]$$

✓ Dean – Stiel 1965

$$\xi = 5,4403 \frac{T_c^{1/6}}{MM^{0,5} P_c^{2/3}}$$

Para $Tr \leq 1.5$

$$\mu = 34,0E - 5 \left(\frac{T_r^{8/9}}{\xi} \right)$$

Para $Tr > 1.5$

$$\mu = 166,8E - 5 \left(\frac{(0,1338Tr - 0,0932)^{5/9}}{\xi} \right)$$

$$\mu = [\text{cp}]$$

✓ Bromley – Wilke 1951

$$\Phi_{ij} = \left[\frac{\left(1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} + \left(\frac{MM_i}{MM_j} \right)^{1/4} \right)^2}{\sqrt{8} + \left(1 + \left(\frac{MM_i}{MM_j} \right)^{1/2} \right)} \right]$$

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{1 + \sum_{i=1, j=1}^n \Phi_{ij} \frac{X_i}{X_j}}$$

X = Fração molar

μ = [cp]

DENSIDADE DE FASE VAPOR

✓ Spencer e Danner 1973

$$Z_{RA_m} = \sum_{i=1}^n x_i Z_{RA_i}$$

$$\frac{1}{\rho} = \left(\frac{RTc}{Pc} \right) Z_{RA}^{[1+(1-Tr)^{2/7}]}$$

$$k_{ij} = 1 - \left[\frac{\sqrt{V_{Ci}^{1/3} V_{Cj}^{1/3}}}{(V_{Ci}^{1/3} + V_{Cj}^{1/3}) / 2} \right]^3$$

$$Tc_{ij} = \sqrt{Tc_i Tc_j} (1 - k_{ij})$$

$$\phi_i = \frac{x_i V_{Cj}}{\sum_{j=1}^n x_j V_{Cj}}$$

$$T_{mc} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \phi_i \phi_j T_{c_{ij}}$$

$$Tr = T / T_{mc}$$

$$\frac{1}{\rho} = R \left(\sum_{i=1}^n x_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right) Z_{RA}^{[1+(1-Tr)^{2/7}]}$$

$$V_c = [\text{ft}^3/\text{lbmol}]$$

$$\rho = [\text{lbmol}/\text{ft}^3]$$

PERDA DE CARGA

- ✓ Romeo, Royo, Monzon 2002 (Escoamento Monofásico)

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 2 \log_{10} \left(\frac{\varepsilon/D}{3,7065} - \frac{5,0272}{Re} \log_{10} \left(\frac{\varepsilon/D}{3,827} - \frac{4,567}{Re} \log_{10} \left(\left(\frac{\varepsilon/D}{3,7065} \right)^{0,9924} + \left(\frac{5,3326}{208,815 + Re} \right)^{0,9345} \right) \right) \right)$$

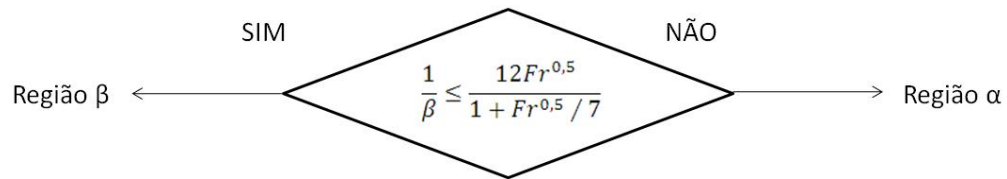
f = fator de fricção

D = Diâmetro [m] ε = rugosidade do tubo [m]

- ✓ Olujic 1985 (Escoamento Bifásico)

$$R = \frac{\rho_L}{\rho_g}$$

$$Fr = \left(\frac{Gx}{\rho_L}\right)^2 \left(\frac{R}{gD}\right)$$



- Região β

$$\theta = \frac{\mu_L}{\mu_g}$$

$$\mu_{TP} = \mu_L(1 - x(1 - \theta))$$

$$Re = \frac{GD}{\mu_{TP}}$$

$$f = \left[-2 \log_{10} \left[\frac{[\varepsilon/D]}{3,7} - \frac{5,02}{Re} \log_{10} \left(\frac{[\varepsilon/D]}{3,7} + \frac{14,5}{Re} \right) \right] \right]^{-2}$$

$$n = (0,671 / \beta)[1 + (1 + 0,907\beta)^{0,5}]$$

$$K_2 = 1.2 \frac{(7 + 8n)(7 + 15n)}{(7 + 9n)(7 + 16n)}$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = f \left(\frac{G^2}{2D\rho_L} \right) (1 + x(R - 1))(1 - x(R - 1)(K_2 - 1))$$

- Região α

$$f = 0,3164(GD_x / \mu_G)^{-\frac{1}{4}}$$

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{SG} = f \left(\frac{(G_x)^2}{2D\rho_G}\right)$$

$$\Gamma = \left(\frac{1-x}{1}\right) \left[\frac{G^2(1-x)^2}{\rho_L^2 D_G}\right]^{-1/4} \left(\frac{\rho_L}{\rho_g}\right)^{-0,5} \left(\frac{\mu_L}{\mu_g}\right)^{-1/8}$$

$$k_1 = 0,77R^{0,55}\Gamma^{0,266R^{0,057}}$$

$$k_2 = 2,19R^{-0,61}\Gamma^{1,78R^{-0,078}}$$

$$k_r = (k_1^{-3} + k_2^{-3})^{-1/3}$$

$$k = k_r \exp\left(\left(\frac{0,006}{\varepsilon/D} - 1\right)x^{0,2}\right)$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \left(\frac{\Delta P}{\Delta L}\right)_{SG} \left(1 + \frac{1-x}{xk_r}\right)^{19/8}$$

D = Diâmetro [m]

ε = rugosidade do tubo [m]

X = Fração mássica do vapor

G = Fluxo mássico [Kg/m²s]

$\frac{\Delta P}{\Delta L}$ = Queda de pressão [Pa/m]

MASSA MOLAR

✓ Liñan-Zuñiga et al.

$$MM = 284,752 \exp(0,00322(t_b + 273,15)) \exp(-2,51SG)(t_b + 273,15)^{0,0826} SG^{2,44}$$

CONDUTIVIDADE TÉRMICA DA FASE LÍQUIDA

✓ API TDB 12A2.1

$$K_m = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j K_{ij}$$

$$K_{ij} = 2 \left[\frac{1}{K_i} + \frac{1}{K_j} \right]^{-1}$$

Onde $k_{ij} = k_{ji}$ e $k_{ij} = k_j$

$$\phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_j x_j V_j}$$

$$\sum_i \phi_i = 1$$

Onde:

- k_m = Condutividade térmica da mistura, em Btu per (hr)(sq ft)(deg F)per ft.

- ϕ_i, ϕ_j = Fração de volume dos componentes puros i e j.

- k_i, k_j = Condutividade térmica dos componentes puros i e j, em Btu/hrft² °F/ft.

- V_i, V_j = Volume molar dos componentes puros i e j, em ft³/lb-mol.

- x_i, x_j = Fração molar dos componentes puros i e j

Para uma mistura binária:

$$k_m = \phi_i^2 k_i + 2\phi_i \phi_j k_{ij} + \phi_j^2 k_j$$

✓ API TDB 12A3.2

$$k = M_e ABP^{0.2904} (9.961 \times 10^{-3} - 5.364 \times 10^{-6} T)$$

Onde:

- k = Condutividade térmica, em Btu /hrft² °F/ft.
- $M_e ABP$ = Ponto médio de ebulição, em °Rankine.
- T = Temperatura, em °F.

✓ API TDB 12C1.1

$$k = A + BT + CT^2 + DP + E \frac{P}{T^{1.2}} + \frac{F}{(0.4P - 0.001T)^{0.015}} + G \ln P$$

Onde:

- k = Condutividade térmica, em Btu /hrft² °F/ft.
- T = Temperatura, em °F.
- P = Pressão, em lb/in².

CONDUTIVIDADE TÉRMICA DA FASE VAPOR

✓ API TDB 12B2.1

$$k_m = \sum_{i=1}^n \frac{k_j}{\frac{1}{y_i} \sum_{j=1}^n A_{ij} y_j}$$

Onde:

- k_m = Condutividade térmica da mistura, em Btu /hrft² °F/ft.
- k_i = Condutividade térmica do componente i, em Btu /hrft² °F/ft.
- n = Número de componentes na mistura
- y_i, y_j = Fração molar dos componentes i e j.

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left[1 + \left[\frac{\mu_i}{\mu_j} \left[\frac{M_i}{M_j} \right]^{\frac{3}{4}} \left[\frac{1 + \frac{S_i}{T}}{1 + \frac{S_j}{T}} \right] \right]^{\frac{1}{2}} \right]^2 \left[\frac{1 + \frac{S_{ij}}{T}}{1 + \frac{S_j}{T}} \right]$$

$$S_i, S_j (\text{Constantes de Sutherland}) = 1.5T_b$$

$$S_i, S_j = 142 \text{ } ^\circ\text{R para hidrogênio, deutério e hélio}$$

$$S_{ij} = \sqrt{S_i S_j}$$

Nota: $A_{ij} \neq A_{ji}$

Onde:

- μ_i, μ_j = Viscosidade dos componentes i e j, em centipoises.
- M_i, M_j = Massa molar dos componentes i e j.
- T = Temperatura, em °R.
- T_b = Ponto normal de ebulição, em °R.

✓ API TDB 12B1.1

$$K = A + BT + CT^2$$

Onde:

- k = Condutividade térmica, em $\text{Btu}/\text{hrft}^2 \text{ } ^\circ\text{F}/\text{ft}$.

- A, B, C = Coeficientes derivados

- T = Temperatura, em $^\circ\text{F}$.