

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Doutorado defendida pela Profª Engª
Marla Azário Lansarin e aprovada pela comissão julgadora em 28 de fevereiro de 1997.



Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes

Orientador

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA SEÇÃO DE CONVERSÃO DE UMA UNIDADE FCC

AUTORA: Prof^a MARLA AZÁRIO LANSARIN
ORIENTADOR: Prof. Dr. MÁRIO DE JESUS MENDES

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
COMO PARTE DOS REQUISITOS EXIGIDOS PARA A OBTENÇÃO
DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA

FEVEREIRO / 1997

CHAMADA: unicamp
L29m
 Ex. _____
 NÚMERO DE REGISTRO: 32482
 DATA: 28/1/97
 O ☐ D ☒
 RECO R\$ 11,00
 DATA: 16/12/97
 CPO _____

CM-00104047-0

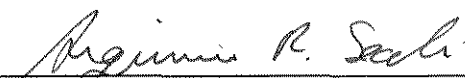
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

L29m	Lansarin, Marla Azário Modelagem e simulação da seção de conversão de uma unidade FCC / Marla Azário Lansarin.--Campinas, SP: [s.n.], 1997. Orientador: Mário de Jesus Mendes. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 1. Craqueamento catalítico.. I. Mendes, Mário de Jesus. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.
------	---

Tese defendida e aprovada em 28 de fevereiro de 1996 pela banca examinadora assim constituída:



Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes
Orientador



Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi



Prof. Dr. Luis Gimeno Latre



Prof. Dr.ª Maria Tereza Moreira Rodrigues



Prof. Dr. Roger Josef Zemp

*Ao Gelson,
um grande companheiro.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus colegas do DEQUI / UFRGS pelo seu espírito de equipe, o qual é capaz criar um ambiente onde trabalhar é um grande prazer. Em especial agradeço a:

-Prof^a Dr^a Lígia Damasceno Ferreira Marczak pelo seu “ombro amigo”;

-Prof^a Dr^a Keiko Wada por ter assumido um trabalho que era de minha responsabilidade, possibilitando a defesa desta tese dentro do prazo estipulado;

- Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi por todas as ocasiões em que, sorrindo, “empurrou um programa que não rodava”. Agradeço, também, sua inestimável colaboração durante o estudo da multiplicidade de estados estacionários no Regenerador.

Agradeço ao Eng. Peter Brenner os valiosos esclarecimentos prestados sobre a operação das Unidades FCC.

Agradeço a Secretária Eliza, por ser uma pessoa sempre pronta a ajudar.

Agradeço o trabalho eficiente e gentil das bibliotecárias Janice, Margarida e Ana do Seção de Periódicos da Biblioteca da Escola de Engenharia.

Agradeço ao meu Orientador, Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes.

Agradeço ao Gelson e ao Pietro por tornarem seus os meus objetivos. E aos meus Pais por suavizarem, sempre que possível, a nossa caminhada.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - A UNIDADE DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

1.1 Introdução	1
1.2 Descrição de uma unidade FCC	3
1.3 Diferentes projetos para a seção de conversão	8
1.4 Comentários finais	8

CAPÍTULO 2 - CINÉTICA DO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

2.1 Introdução	11
2.2 Modelos cinéticos	14
2.3 Calor envolvido nas reações de craqueamento	19
2.4 Desativação do catalisador	20
2.5 Discussão final	23

CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DO PETRÓLEO

3.1 Introdução	26
3.2 Caracterização	28
3.2.1 Estimativa da quantidade e tipo dos hidrocarbonetos que compõem o gasóleo	29
3.2.2 Pontos de ebulição médios	31
3.2.3 Fator de caracterização de Watson	32
3.2.4 Peso molecular médio	32
3.2.5 Índice de refração	34
3.2.6 Estimativa da viscosidade de frações de petróleo	34
3.3 Previsão de propriedades termodinâmicas	34
3.3.1 Calores específicos	35
3.3.2 Propriedades pseudo-críticas	36
3.3.3 Cálculo do calor de vaporização	38
3.4 Caracterização do gasóleo segundo o modelo cinético de dez grupos	39
3.4.1 Cálculo das quantidades iniciais dos pseudo-componentes pesados	39
3.4.2 Caracterização das frações leves	41
3.5 Cálculo dos calores das reações do modelo cinético de dez grupos	45
3.6 Comentários finais	52

CAPÍTULO 4 - MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO RISER

4.1 Introdução	53
4.2 Regimes de fluidização	54
4.3 Hidrodinâmica do escoamento gás-sólido vertical ascendente	58
4.3.1 Comportamento axial dos sólidos	58
4.3.2 Comportamento radial dos sólidos	60
4.3.3 Comportamento do gás	60
4.3.4 Efeito do diâmetro do leito	61
4.4 Modelos para o riser encontrados na literatura	61
4.5 Modelagem do riser	63
4.5.1 Descrição do sistema	64
4.5.2 Hipóteses do modelo	64
4.5.3 Cálculo da temperatura na entrada do riser	69
4.5.4 Equações que constituem o modelo do riser	73
4.6 Simulação do riser	89
4.7 Comentários finais	96

CAPÍTULO 5 - MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO REGENERADOR

5.1 Introdução	98
5.2 Cinética da combustão do coque de FCC	99
5.2 Modelos para o regenerador encontrados na literatura	102
5.3 Modelagem do regenerador	103
5.3.1 Descrição do sistema	103
5.3.2 Hipóteses do modelo	104
5.3.3 Cinética das reações de combustão	104
5.3.4 Equações que constituem o modelo do regenerador	106
5.4 Simulação do regenerador	111
5.5 Comentários finais	116

CAPÍTULO 6 - A UNIDADE TRATADA COMO UM TODO

6.1 Introdução	117
6.2 Integração entre as variáveis de uma unidade FCC	119
6.3 Multiplicidade do estado estacionário	123
6.4 Simulação da seção de conversão de uma unidade FCC	127
6.5 Comentários finais	134

CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES 135**ANEXO** 137**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS** 141

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Visão global do processamento da REFAP	3
FIGURA 1.2: Fluxograma simplificado da reação de conversão de uma unidade FCC.	4
FIGURA 1.3: “ Resid FCCU”, desenvolvida por Stone & Webster	9
FIGURA 1.4: Unidade FCC projetada pela Kellogg	9
FIGURA 1.5: Unidade para processamento de resíduo projetada pela UOP	10
FIGURA 2.1: Modelo de três lumps	15
FIGURA 2.2: Modelo de Jacob com dez grupos	16
FIGURA 2.3 Modelos de cinco (a) e de oito (b) lumps	18
FIGURA 2.4: Calor das reações de craqueamento.	19
FIGURA 3.1: Curva destilação ASTM típica de gasóleo pesado	28
FIGURA 3.2: Relação entre as propriedades físicas dos hidrocarbonetos naftênicos	42
FIGURA 3.3: Relação entre as propriedades físicas dos hidrocarbonetos parafínicos	42
FIGURA 3.4: Relação entre as propriedades físicas dos hidrocarbonetos aromáticos	43
FIGURA 3.5: Molécula representativa do pseudo-componente C_{ah}	47
FIGURA 4.1: Diagrama conceitual dos sistemas de fluxo de um riser em um leito fluidizado circulante	56
FIGURA 4.2: Equema da base do reator	67
FIGURA 4.3: Visão global do programa que calcula a temperatura na entrada do riser	70
FIGURA 4.4: PEMV calculado para a curva ASTM completa e dividida em cinco partes	71
FIGURA 4.5: Comparação entre valores calculados e valores medidos na unidade para temperatura na base do riser	73
FIGURA 4.6: Variação da temperatura ao longo do riser	90
FIGURA 4.7: Fração de volume ocupada pelo gás ao longo do riser	90
FIGURA 4.8: Fração de volume ocupada pelo sólido ao longo do riser	91
FIGURA 4.9: Velocidades do gás e do sólido ao longo do riser	91
FIGURA 4.10: Massa molar média da mistura ao longo do riser	92
FIGURA 4.11 : Concentração dos componentes pesados ao longo do riser	92
FIGURA 4.12: Concentração dos componentes leves ao longo do riser	93
FIGURA 4.13: Conversão total	93
FIGURA 4.14: Influência da relação catalisador / óleo na conversão em gasolina	93

FIGURA 4.15: Comparação entre os valores calculados e os valores lidos na Unidade para a quantidade de gasolina produzida	95
FIGURA 5.1: Relação entre temperatura do catalisador alimentado e a temperatura estabelecida no regenerador, mantendo-se constantes as demais variáveis	113
FIGURA 5.2: Relação entre a vazão de ar e a temperatura estabelecida no regenerador	113
FIGURA 5.3: Relação entre a vazão mássica de catalisador e a temperatura estabelecida no regenerador.	114
FIGURA 5.4: Relação entre a vazão mássica de catalisador e a temperatura estabelecida no regenerador.	114
FIGURA 5.5: Relação entre a vazão mássica de catalisador e a temperatura estabelecida no regenerador.	115
FIGURA 5.6: Relação entre a vazão mássica de catalisador e a temperatura estabelecida no regenerador.	115
FIGURA 6.1: Influência do conteúdo de coque na atividade do catalisador	120
FIGURA 6.2: Relação entre o conteúdo de coque e a circulação de catalisador	121
FIGURA 6.3: Influência da vazão de reciclo na quantidade de coque formada	121
FIGURA 6.4: Influência da temperatura da saída do riser na produção de gasolina	122
FIGURA 6.5: Relação entre taxa de circulação do catalisador e a conversão	123
FIGURA 6.6 : Multiplicidade de estados estacionários em uma unidade FCC.	124
FIGURA 6.7: Multiplicidade de estado estacionário em unidades FCC	126
FIGURA 6.8: Diagrama de blocos do algoritmo construído para simular a seção de conversão de uma unidade FCC.	128
FIGURA 6.9: Influência da relação C/O no estado estacionário estabelecido pela unidade quando alimentada com gasóleo isento de componentes que destilam abaixo de 341,3°C	130
FIGURA 6.10: Influência da relação catalisador /óleo na produção de gasolina	131
FIGURA 6.11: Influência da vazão de ar nas temperaturas da unidade.	132
FIGURA 6.12: Influência da vazão de ar na produção de gasolina e gases leves.	132
FIGURA 6.13: Influência relação catalisador/ óleo na temperatura do regenerador	132
FIGURA 6.14: Estudo da ocorrência de multiplicidade no regenerador.	133

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 Composição típica da corrente efluente do riser	7
TABELA 2.1: Visão global das reações que ocorrem no craqueamento catalítico de gasóleos pesados	13
TABELA 2.2: Informações sobre o calor da reação de craqueamento	20
TABELA 2.3: Estudo comparativo para o modelo de três grupos	24
TABELA 3.1: Seqüência de cálculos necessários à caracterização da amostra e à construção do modelo do riser	27
TABELA 3.2: Métodos disponíveis para estimar as quantidades de hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos e naftênicos presentes no gasóleo	29
TABELA 3.3: Resultados obtidos com diferentes métodos para estimativa da distribuição de átomos de carbono	30
TABELA 3.4: Comparação entre os métodos disponíveis para o cálculo do peso molecular de frações de petróleo	33
TABELA 3.5: Comparação entre os métodos disponíveis para previsão da viscosidade de frações de petróleo	35
TABELA 3.6: Comparação entre os métodos disponíveis para o cálculo das propriedades pseudo-críticas de frações de petróleo	36
TABELA 3.7: Relação entre as propriedades físicas dos hidrocarbonetos	43
TABELA 3.8: Características dos principais compostos integrantes do grupo da gasolina	48
TABELA 3.9: Composição média do lump "C"	50
TABELA 3.10: Entalpia das reações que compõem o modelo de dez grupos	51
TABELA 4.1: Sinopse da bibliografia consultada	59
TABELA 4.2: Variação da massa específica da partícula sólida entre a entrada e saída do riser	68
TABELA 4.3: Fração molar de hidrogênio no coque	69
TABELA 4.4: Comparação entre valores calculados e valores medidos na unidade para temperatura na base do riser.	72
TABELA 4.5: $\sum k_{in}c_i$ para cada componente da mistura gasosa	76
TABELA 4.6: Variação do calor específico de misturas de hidrocarbonetos com a temperatura	78
TABELA 4.7: Cálculo do coque depositado sobre as partículas através da equação empírica de Gross	85

TABELA 4.8: Ajuste dos dados da unidade a uma equação para o depósito de coque sobre o catalisador	86
TABELA 4.9: Queda de pressão ao longo do riser	86
TABELA 4.10: Valores iniciais para as equações diferenciais que integram o modelo do riser	87
TABELA 4.11: Comparação entre os valores calculados para os produtos do riser e os lidos na unidade	93
TABELA 5.1: Parâmetros cinéticos para a reação de combustão do carbono na superfície do catalisador	100
TABELA 5.2: Comparação entre as temperaturas calculadas e as lidas na Unidade para a fase densa do regenerador	112
TABELA 6.1: Classificação das variáveis de uma unidade FCC	119
TABELA 6.2: Temperatura no topo do riser e quantidade de coque depositado sobre as partículas.	134
TABELA A.1: Constantes cinéticas fornecidas por Gross et al (1980)	137
TABELA A.2: Energias de ativação fornecidas por Gross et al (1980)	137
TABELA A.3: Parâmetros para a equação empírica que permite o cálculo da quantidade produzida de componente com até cinco carbonos	138

SIMBOLOGIA

- A - área da seção transversal; também pseudocomponente que representa as moléculas aromáticas no modelo cinético de cinco grupos (capítulo 2)
- A_e , A_i - área lateral externa e área lateral interna do reator
- A_h - pseudocomponente que representa as moléculas pesadas que estavam originalmente ligadas a anéis aromáticos no modelo cinético de dez grupos; ou compostos aromáticos pesados no modelo cinético de oito grupos
- A_l - pseudocomponente que representa as moléculas leves que estavam originalmente ligadas a anéis aromáticos no modelo cinético de dez grupos; ou compostos aromáticos leves no modelo cinético de oito grupos
- API - densidade em graus API
- A_w - área média logarítmica
- C - pseudocomponente que representa compostos com até quatro carbonos e coque nos modelos cinéticos de dez, cinco e oito grupos
- C_A - coeficiente de arraste
- C_{Ah} - pseudocomponente que representa os anéis aromáticos das moléculas aromáticas pesadas no modelo cinético de dez grupos
- C_{Al} - pseudocomponente que representa os anéis aromáticos das moléculas aromáticas leves no modelo cinético de dez grupos
- c_i - concentração do reatante gasoso i, kmol de i / kg de gás
- c_{p_l} , c_{p_v} e c_{p_j} - calores específicos do líquido, do vapor e do componente j
- C_Q - pseudocomponente que representa o coque no modelo cinético de três grupos
- d - espessura da parede do reator, m
- d_{15} - densidade da fração calculada com as massas específicas da água e da fração medidas a 15,6°C
- d_{20} - densidade da fração calculada com a massa específica da fração medida a 20°C e a da água a 4°C
- dm_p - massa de catalisador presente no elemento de volume
- D_p - diâmetro da partícula de catalisador
- E_o - taxa de arraste das partículas da superfície do leito

F - força resultante

F_A - força de arrastre exercida pelo gás escoando com velocidade u_g

F_B - força de empuxo

F_p - força peso

f_j - fração molar do componente gasoso j

g - aceleração devida ao campo gravitacional

G - pseudocomponente que representa compostos com até cinco carbonos que destilam abaixo de 221° C (gasolina) nos modelos cinéticos de dez, cinco e oito grupos

G_A - pseudocomponente que representa a gasolina no modelo cinético de três grupos

G_O - pseudocomponente que representa o gasóleo no modelo cinético de três grupos

G_s - taxa de circulação de sólidos

H - altura do leito do regenerador

ΔH^C - calor de combustão

ΔH_2^s = calor latente de vaporização a temperatura T_2

ΔH_s^b = calor latente de vaporização na temperatura de ebulição

$(\Delta H_f)_{i_{REF}}$ - entalpia de formação do componente i na temperatura de referência

$(\Delta H_f)_i$ - entalpia de formação do componente i na temperatura do regenerador

h_i, h_e - coeficientes interno e externo de transferência de calor por convecção

I = Fator de caracterização de Huang

k_{Ah} - constante relacionada com a adsorção de anéis aromáticos

K - coeficiente de transferência de calor por condução

K_w - fator de caracterização de Watson

$\bar{M}$ - massa molar média da mistura gasosa

M_j - massa molar de j

m_p - massa da partícula de catalisador

N_T - vazão molar total

N - pseudocomponente que representa as moléculas naftênicas no modelo cinético de cinco grupos (capítulo 2)

n = índice de refração a 20° C

N_h - pseudocomponente que representa moléculas naftênicas pesadas nos modelos cinéticos de dez e oito grupos

N_j - vazão molar do componente gasoso j

N_l - pseudocomponente que representa moléculas naftênicas leves nos modelos cinéticos de dez e oito grupos

N_R - número de reações ocorrendo simultaneamente

p_{CO} - pressão parcial de monóxido de carbono

p_{O_2} - pressão parcial de oxigênio

P - pressão total no reator; também pseudocomponente que representa as moléculas parafínicas no modelo cinético de cinco grupos (Capítulo 2)

P_C = pressão crítica

PEMC - ponto de ebulição médio cúbico

PEMe - ponto de ebulição mediano

PEMM - ponto de ebulição médio molar

PEMP - ponto de ebulição médio ponderado

PEMV - ponto de ebulição médio volumétrico

P_h - pseudocomponente que representa moléculas parafínicas pesadas nos modelos cinéticos de dez e oito grupos

P_l - pseudocomponente que representa moléculas parafínicas leves nos modelos cinéticos de dez e oito grupos

PM= peso molecular da fração

PM_q - peso molecular do coque

P_{pc} = pressão pseudo crítica

P_r = pressão reduzida

Q_{AR} - calor sensível do ar alimentado no regenerador

Q_G - calor sensível dos produtos gasosos

Q_{LOST} - calor perdido pela parede lateral

Q_{REAT} - calor gerado pelas reações de combustão

Q_{REG} - calor sensível do catalisador regenerado (partícula + coque), que deixa o regenerador

Q_{TOPO} - calor sensível que acompanha o catalisador desativado (partícula + coque), oriundo do topo do riser

R = constante dos gases ideais

R_e - raio externo do regenerador

R_i - raio interno do regenerador

r_i - taxa de consumo do reagente i , kmol de i / (kg de partícula . s)

S - área da seção reta do sólido na direção normal ao escoamento

S_{10-90} - inclinação da reta obtida quando se une os pontos 10 e 90% recuperados da curva de destilação ASTM

T - temperatura

t - tempo de residência do catalisador

T_{∞} - temperatura do ambiente externo ao reator, tomada como 20°C

$T_{10}, T_{30}, T_{50}, T_{70}, T_{90}$ = temperaturas relativas aos 10, 30, 50, 70, 90% recuperados pela destilação ASTM (D-86).

T_{AR} - temperatura do ar de combustão

T_b = temperatura de ebulição a uma atmosfera

$T_{br} = (\text{temperatura de ebulição a 1 atm, em K}) / (\text{temperatura crítica, K})$

T_c = temperatura crítica

T_{pc} - temperatura pseudo-crítica

T_r - temperatura reduzida

T_{REG} - temperatura de estado estacionário estabelecida no reator

T_{REG} - temperatura de estado estacionário no regenerador, tomada como referência

T_{TOPO} - temperatura com a qual o catalisador desativado é admitido no regenerador

u_g - velocidade intersticial do gás

u_{mb} - velocidade mínima de bolhas

u_{mf} - velocidade mínima de fluidização

u_p - velocidade da partícula, m/s

u_{sl} - velocidade de escorregamento

u_t - velocidade terminal

V - volume total ocupado pela mistura reacional

v_g - velocidade superficial do gás

w_{AR} - vazão mássica de ar

w_G - vazão mássica da corrente gasosa efluente do regenerador

w_g - vazão mássica de gás

w_p - vazão mássica de catalisador

w_p - vazão mássica de partículas

x_a - fração molar de compostos aromáticos

x_n - fração molar de compostos naftenicos

x_p - fração molar de compostos parafinicos

χ_{pt} - parâmetro que simula a adição de promotores de combustão

y_c - fração mássica de coque (kg de coque / kg de partícula)

y_{c_i} - (kg de coque / kg de partícula) admitido junto com o catalisador desativado

y_H - fração mássica de hidrogênio no coque

z - distância axial

SÍMBOLOS GREGOS

$\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$ - coeficientes usados no cálculo do calor específico

β - constante relacionada com a desativação do catalisador

γ = peso molecular do componente pesado / peso molecular do componente leve

Δ_3 e Δ_4 correções empíricas que são função do PEMV e da inclinação S_{10-90}

ε - fração de vazios

ℓ - constante relacionada com a desativação do catalisador

ξ_i - coeficiente estequiométrico do componente i em uma reação

ρ_g - massa específica da mistura gasosa

ρ_p - massa específica da partícula de catalisador

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA SEÇÃO DE CONVERSÃO DE UMA UNIDADE FCC

O petróleo admitido em uma refinaria é enviado à destilação atmosférica, onde são separadas as frações mais leves. O produto de fundo da torre de destilação atmosférica é destilado sob vácuo. O gasóleo de vácuo, a fração mais pesada da destilação a vácuo, é tratado na unidade de craqueamento catalítico (FCC), onde é transformado em produtos de maior valor comercial.

A seção de conversão de uma unidade FCC é composta, principalmente, por um reator tubular (riser) e um reator de leito fluidizado (regenerador). No riser ocorrem as reações de craqueamento catalítico, as quais produzem gasolina, GLP, gasóleo leve de reciclo, óleo clarificado, gases leves e coque. O coque, um composto sólido que se deposita na superfície do catalisador desativando-o, é queimado no regenerador. O calor gerado pelas reações de combustão é levado pelo catalisador ao riser na forma de calor sensível, sendo a fonte de energia necessária as reações de craqueamento que são endotérmicas.

No presente trabalho foram desenvolvidos modelos matemáticos para o riser e para o regenerador, os quais foram usados para simular o comportamento em estado estacionário dos reatores individualmente e em conjunto.

O riser foi considerado um reator tubular, adiabático e em fluxo pistonado, com as reações de craqueamento ocorrendo conforme o modelo cinético de dez grupos. A alimentação foi caracterizada, a partir de dados rotineiramente disponíveis nas refinarias, segundo as exigências do modelo cinético escolhido. O calor absorvido pelas reações de craqueamento dos pseudocomponentes também foi calculado, assim como a variação da massa específica da mistura reacional ao longo do reator.

O regenerador foi modelado como um reator de mistura ideal, tendo sido consideradas individualmente as reações de combustão do carbono, monóxido de carbono na fase gasosa e na superfície do catalisador, bem como a formação de água. Foi calculado o calor perdido para o ambiente.

Os dois modelos construídos reproduzem com boa precisão, individualmente ou conjugados, comportamento dos reatores da Refinaria Alberto Pasqualine (REFAP).

PALAVRAS CHAVES: FCC, MODELAGEM, RISER, CRAQUEAMENTO CATALÍTICO, REGENERADOR

A UNIDADE DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO

1.1 INTRODUÇÃO

A comercialização de automóveis em larga escala, no início do século XX, repercutiu intensamente na Indústria do petróleo. Os motores a combustão interna consumiam muito combustível e a gasolina se transformou rapidamente no mais valioso produto de refino, levando as indústrias a aumentar a prospecção e o processamento do óleo cru. No entanto, a complexidade da obtenção e distribuição do óleo, somada as repetidas crises de energia, sempre deixaram clara a necessidade de transformar frações menos valiosas em gasolina.

Em 1915 McAfee, um pesquisador da Gulf Refining Co. (hoje Chevron), descobriu que cloreto de alumínio podia ser usado para craquear gasóleos pesados. Tal descoberta levou sua empresa a tentar utilizar o craqueamento catalítico em escala comercial. O cloreto de alumínio é um catalisador de Friedel Craft conhecido desde de 1877 e, embora fosse capaz de aumentar a produção de gasolina em até 20%, era necessário recuperá-lo. O alto custo de recuperação do catalisador impediu o uso generalizado desse processo, sendo o craqueamento térmico a rota tecnológica mais aceita até 1936 (Avidan et al, 1990).

O primeiro processo comercial de craqueamento catalítico foi desenvolvido por Eugene Houdry em associação com a Sun Oil e a Socony Vacuum (empresa que viria a ser a Mobil Oil Co.), e começou a operar em 1936. Nesse processo, três reatores de leito fixo recheados com argila natural ativada operavam em paralelo. A argila era reativada através da combustão do coque sobre ela depositado, dentro do próprio reator.

Tais reatores de leito fixo representam um grande avanço na história da engenharia química, pois deram início ao uso em larga escala da catálise no refino de petróleo, da regeneração do catalisador por combustão e do controle automático de processos (Avidan e Shinnar, 1990). No entanto, a operação dessas unidades era cara e difícil, existindo também pouca flexibilidade quanto as características da alimentação. Essas limitações, entre outras, levaram a substituição dos reatores de leito fixo por outras tecnologias (Decroocq, 1984).

A idéia de mover o catalisador entre as zonas de reação e regeneração, em lugar de alternar alimentação e ar para regeneração em um mesmo reator, originou o Thermofoor Catalytic Cracking (TCC). Esse processo começou a ser operado comercialmente em 1938 e o craqueamento catalítico era feito em reatores de leito móvel.

No início da Segunda Guerra Mundial, o governo dos Estados Unidos, motivado pela grande demanda de gasolina de aviação para operações militares, exigiu que as empresas de refino trabalhassem juntas no desenvolvimento de unidades de craqueamento catalítico. Assim sendo, as empresas Standart Oil of New Jersey, Standart Oil of Indiana, Anglo Iranian Oil Co., Shell, Texaco, Kellog e Universal Oil Co. trabalharam juntas por uma década. Em consequência, a primeira unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado entrou em funcionamento em maio de 1942 na refinaria Esso situada em Baton Rouge, Lusiana.

Desde então, a tecnologia do craqueamento de frações pesadas vem sofrendo profundas modificações, as quais reduziram o custo de instalação da unidade a 25% do valor original e incrementaram a produção de gasolina em 50%, considerando a mesma capacidade de processamento (Decroocq, 1984).

O craqueamento catalítico em leito fluidizado, FCC (Fluid Catalytic Cracking), é um dos mais importantes processos de refino da atualidade produzindo, além de gasolina e GLP, gásóleo leve de reciclo (cuja retificação produz diesel de FCC), gás combustível (usado nas caldeiras e fornos), e óleo clarificado (aproveitado, em mistura, como óleo combustível). As unidades FCC são responsáveis por 85 a 90% da produção mundial de gasolina proveniente de craqueamento. O restante é obtido em unidades que operam com leito móvel.

Devido a rápida evolução tecnológica e a natural morosidade na substituição de antigas unidades, estão operando atualmente diferentes concepções de projeto para a seção de conversão. A seguir são apresentados três projetos recentes, implantados na década de 1980. Com o objetivo de propiciar maior clareza, será descrita com mais detalhes uma unidade em particular.

1.2 DESCRIÇÃO DE UMA UNIDADE FCC

A Unidade de Craqueamento catalítico em Leito Fluidizado (FCC) que passa a ser descrita é operada na Refinaria Alberto Pasqualine (REFAP), localizada na cidade de Canoas no Rio Grande do Sul, distante 25 Km da capital, Porto Alegre. A Figura 1.1 apresenta uma visão global do processo desta empresa, onde se verifica que a carga normal da FCC (chamada gasóleo de vácuo), é proveniente da destilação a vácuo que, por sua vez, processa o resíduo da unidade de destilação atmosférica.

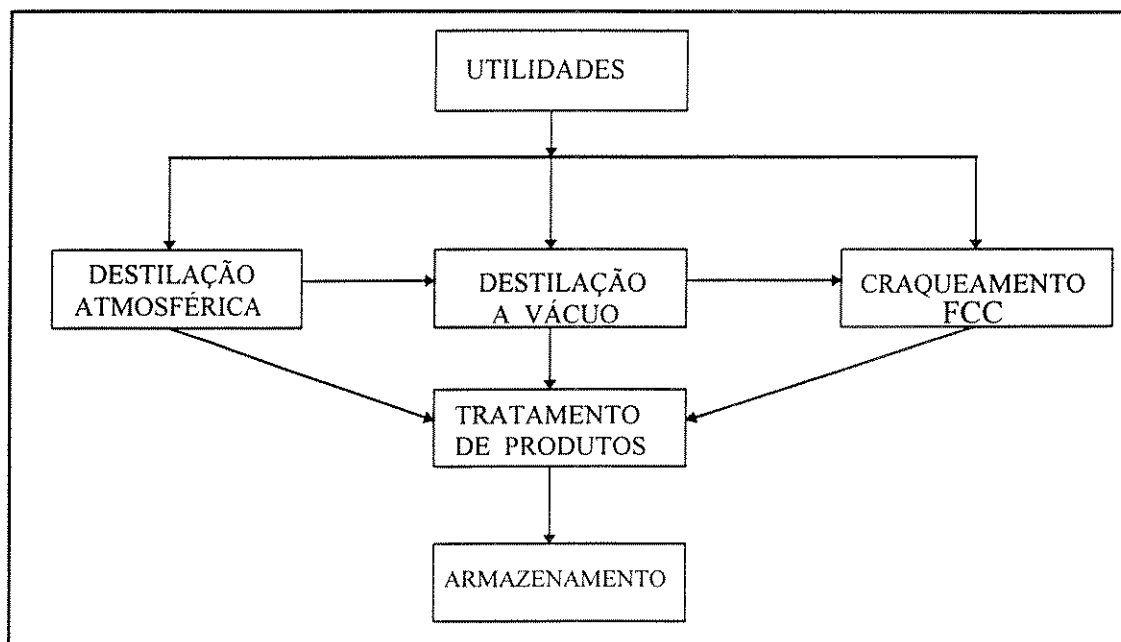


FIGURA 1.1: Visão global do processamento da REFAP

A unidade FCC pode ser dividida em três seções: de conversão, de fracionamento e seção de recuperação de gases. As duas últimas separam os produtos craqueados oriundos da seção de conversão. Na seção de fracionamento, composta por uma torre fracionadora e uma torre de retificação de diesel, o gasóleo leve e o óleo clarificado são separados dos demais produtos. Essas frações são as de mais elevado peso molecular. A separação entre os produtos leves (gás combustível, propanos, butanos e gasolina) é feita na seção de recuperação de gases, composta por duas torres absorvedoras, retificadora, debutanizadora e depropanizadora. A seção de conversão, cujo diagrama simplificado pode ser vista na Figura 1.2, passa a ser discutida em detalhes.

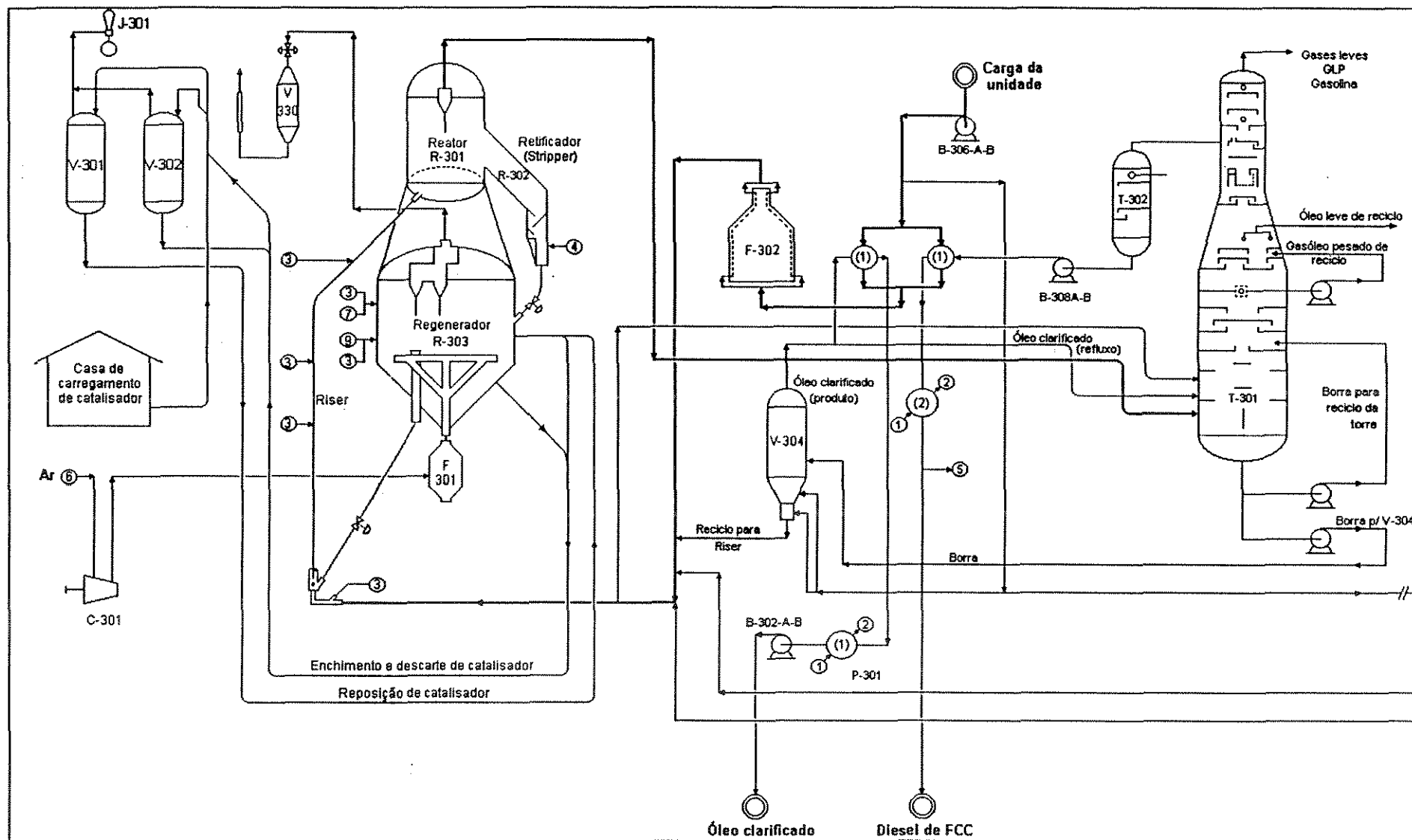


FIGURA 1.2: Fluxograma simplificado da seção de conversão de uma unidade FCC.

Na seção de conversão estão o conjunto reator-regenerador-retificador (R301-R303-R302, chamado conversor), o forno de pré-aquecimento de carga fresca, o forno de aquecimento de ar, o soprador de ar e os silos. A principal característica deste projeto é o fato do chamado reator (R301) estar encaixado sobre o regenerador (R303), sendo a conexão entre eles feita através de tubos. Quando esta unidade foi projetada, as reações de craqueamento ocorriam na parte superior do conjunto, que operava como um reator fluidizado de leito denso. Atualmente as reações de craqueamento ocorrem no riser que, no projeto original, era apenas uma linha de transferência entre os dois reatores. A parte superior do conversor continua sendo chamada “reator”, embora opere como um vaso de separação. Para proporcionar maior clareza, serão descritos separadamente os fluxos de óleo (carga fresca e efluentes do reator), de catalisador e de ar. Também serão descritos individualmente seus principais equipamentos e produtos.

a) Fluxo de óleo

A carga fresca, oriunda da unidade de vácuo, passa por permutadores de calor e ingressa no forno de pré-aquecimento (F302). O efluente do forno pode ser misturado aos ciclos de borra, gasóleo pesado e gasolina não estabilizada, antes de ser levado ao riser. Na base do riser a carga combinada entra em contato com o catalisador quente oriundo do regenerador, vaporiza-se e escoar em direção ao reator arrastando o catalisador. Pelo topo do reator saem os produtos da reação que são levados a seção de fracionamento.

b) Fluxo de catalisador

O catalisador escoar do regenerador para a base do riser, onde entra em contato com a carga, sendo arrastado em direção ao reator. No reator há uma queda na velocidade dos vapores e o catalisador deixa de ser arrastado, formando um leito que, por gravidade, ingressa no retificador. No retificador existe contato em contracorrente com vapor de baixa pressão para eliminação dos hidrocarbonetos que acompanham o catalisador. Do retificador o catalisador retorna ao regenerador, fechando o ciclo.

Uma parte do catalisador, correspondendo a 0,01% em peso da carga, é arrastada pelos vapores saindo no óleo clarificado para a seção de fracionamento. Também ocorre perda (correspondente a 0,02 % em peso da carga) de catalisador para a atmosfera, devido ao arraste pelos gases de combustão. Assim, há necessidade de reposição de catalisador, o que garante o nível desejado de atividade.

c) Fluxo de ar

O ar é succionado da atmosfera pelo compressor (C301) e enviado ao regenerador, onde será usado para queimar o coque. Adiante do compressor existe um forno (F301) que é usado para pré-aquecer o ar durante os procedimentos de partida da unidade.

d) Descrição dos principais equipamentos da seção de conversão

O chamado *reator* é um vaso cilíndrico com 3,80m de diâmetro interno e 12,95m de altura, tangente a tangente, com o topo de forma elíptica, isolado termicamente. Na parte superior do reator estão instalados os ciclones, através dos quais saem os vapores craqueados para a torre fracionadora. Os ciclones coletam a maioria dos finos do catalisador arrastados pelos vapores fazendo-os retornar ao leito através das pernas.

O *Stripper* (R302), também chamado retificador, é um equipamento localizado lateralmente ao conversor, conectado ao reator. Sua finalidade é promover a remoção dos vapores de hidrocarbonetos arrastados pelo catalisador desde o reator, através de uma injeção, em contracorrente, de vapor de baixa pressão. Seu diâmetro interno é 1,60m e está ligado ao reator por dois orifícios, sendo um para a passagem do catalisador e outro, acima do primeiro, para a passagem dos vapores.

O *riser* é um reator tubular com aproximadamente 1,17m de diâmetro externo, dotado de isolamento térmico. Pelo riser escoam de baixo para cima a mistura de catalisador e óleo em direção ao reator e, durante esse trajeto, ocorrem as reações de craqueamento. Na base do riser existe uma peça em forma de Y, por onde entra o catalisador oriundo do regenerador, existindo ainda, dois pontos de injeção de vapor de média pressão que são usados para ajudar a fluidização e o arraste do catalisador, especialmente nas partidas e em situações de carga baixa. Seu efluente, uma mistura gasosa constituída por gás ácido, gás combustível, GLP, nafta, gasóleo leve de reciclo e óleo clarificado sai pelo topo e sua composição foi exemplificada na Tabela 1.1. No capítulo 2 do presente trabalho será discutida a cinética das reações de craqueamento, enquanto a modelagem do riser será apresentada no capítulo 4

No *regenerador* ocorre a queima do coque depositado sobre o catalisador durante as reações de craqueamento. Esse reator possui costado cilíndrico de 5,50 m de diâmetro interno e 14,50 m de altura, tangente a tangente, com o topo de forma semicircular e fundo cônico. É revestido internamente com cimento refratário, reforçado com tela de formato hexagonal, que serve para proteger as paredes do vaso contra as altas temperaturas do processo e para isolamento térmico.

TABELA 1.1 Composição típica da corrente efluente do riser

FRAÇÃO	COMPOSIÇÃO (% volumétrica)				PESO MOLECULAR MÉDIO	% EM MASSA NA CORRENTE TOTAL
GÁS COMBUSTÍVEL	Hidrogênio	19,95	Nitrogênio+ Argônio	7,53	19,25	3,71
	Eteno	16,08	Monóxido de carbono	1,06		
	Etano	16,67	(Propeno+Propano+butanos			
	Metano	35,49	+butenos+pentanos+água+o xigênio)	3,22		
GLP	Propeno	37,16	Transbuteno-2	12,19	49,84	17,20
	Propano	13,55	Cisbuteno-2	8,52		
	Iso-butano	19,65	Butadieno-1,3	0,41		
	N-butano	8,42				
NAFTA	compostos com mais de cinco carbonos			99,49	110,63	47,70
	Propano+butanos+butenos			0,51		
ÓLEO LEVE DE RECICLO	compostos que destilam entre 182 e 364° C				182	14,05
ÓLEO CLARIFICADO	compostos que destilam entre 334 e 568° C				293,2	12,75
GÁS ÁCIDO	Nitrogênio+argônio	2,35	Gás sulfídrico	78,29	34,95	0,55
	Dióxido de carbono	15,53	Metano+eteno+etano+ propano+água	3,83		
COQUE	Fórmula geral CH				13	5,55

Na parte superior do regenerador estão instalados 6 ciclones (3 ciclones de 2 estágios) que descarregam para um compartimento existente no topo, denominado câmara plena (plenum chamber), por onde saem os gases da combustão do coque. Como no reator, estes ciclones coletam e fazem retornar ao leito do regenerador, os finos de catalisador que são arrastados pelos gases.

No fundo cônico do regenerador está localizado o distribuidor de ar e acima do plano dos tubos do distribuidor de ar fica situado o coletor de catalisador regenerado, em forma de funil, ligado ao tubo que transporta o catalisador para a base do riser. A cinética das reações de combustão e a modelagem do regenerador serão discutidas no capítulo 5 do presente trabalho.

O forno de pré-aquecimento de carga (F302) foi instalado para propiciar maior flexibilidade a operação da FCC, aquecendo a carga fresca até temperaturas que variam entre 175 e 260°C.

1.3 DIFERENTES PROJETOS PARA A SEÇÃO DE CONVERSÃO

A unidade FCC que acaba de ser descrita, lançada em 1947 pela UOP, é a chamada “Stacked FCCU”. Existem operando atualmente muitas concepções diferentes para o projeto da seção de conversão de unidades de craqueamento catalítico desenvolvidas pela M, W. Kellogg Co., UOP, Shell, Stone & Webster e IPF, entre outras. Três delas, concebidas na década de 80, podem ser vistas nas Figuras 1.3, 1.4, e 1.5 (Murcia, 1992).

Stone & Webster desenvolveram uma unidade onde a regeneração é feita em dois estágios (dois vasos separados) e o riser é um reator reto vertical colocado externamente ao conjunto, possuindo seu próprio sistema de injeção e separação de produtos (Figura 1.3). Nesta unidade, os compostos mais ricos em hidrogênio são queimados no primeiro estágio, onde a temperatura é mais baixa. O coque residual reage no segundo estágio, que opera a temperaturas mais elevadas. Desta maneira, no estágio de temperatura mais elevada há menor concentração de vapor d’água no gás efluente, o que reduz a necessidade de reposição do catalisador e proporciona maior flexibilidade a unidade (Avidan e Shinnar, 1990).

O projeto Kellogg (Figura 1.4) possui um riser reto vertical externo com ciclone diretamente acoplado no topo. O regenerador possui uma serpentina interna e resfriadores de catalisador externos.

O projeto da UOP, visto na Figura 1.5, ao contrário da “Stacked FCCU”, foi concebido para que todas as reações de craqueamento ocorram no riser. Sua principal característica é a disposição lado a lado dos reatores.

1.4 COMENTÁRIOS FINAIS

A principal característica das unidades FCC é a flexibilidade com relação ao tipo e a quantidade das cargas. No que se refere a quantidade, devido as folgas normais de projeto, estas unidades podem processar até 20% a mais que a carga nominal. No entanto, a variação da qualidade da alimentação têm conseqüências que serão discutidas no capítulo 2 do presente trabalho. A caracterização de frações de petróleo será discutida no capítulo 3.

A interação existente entre as variáveis da unidade é bastante complexa e será discutida em detalhes no capítulo 6. Os capítulos 4 e 5 apresentam a modelagem e simulação do riser e do regenerador, respectivamente. Este trabalho, no entanto, está restrito a operação combinada riser- regenerador.

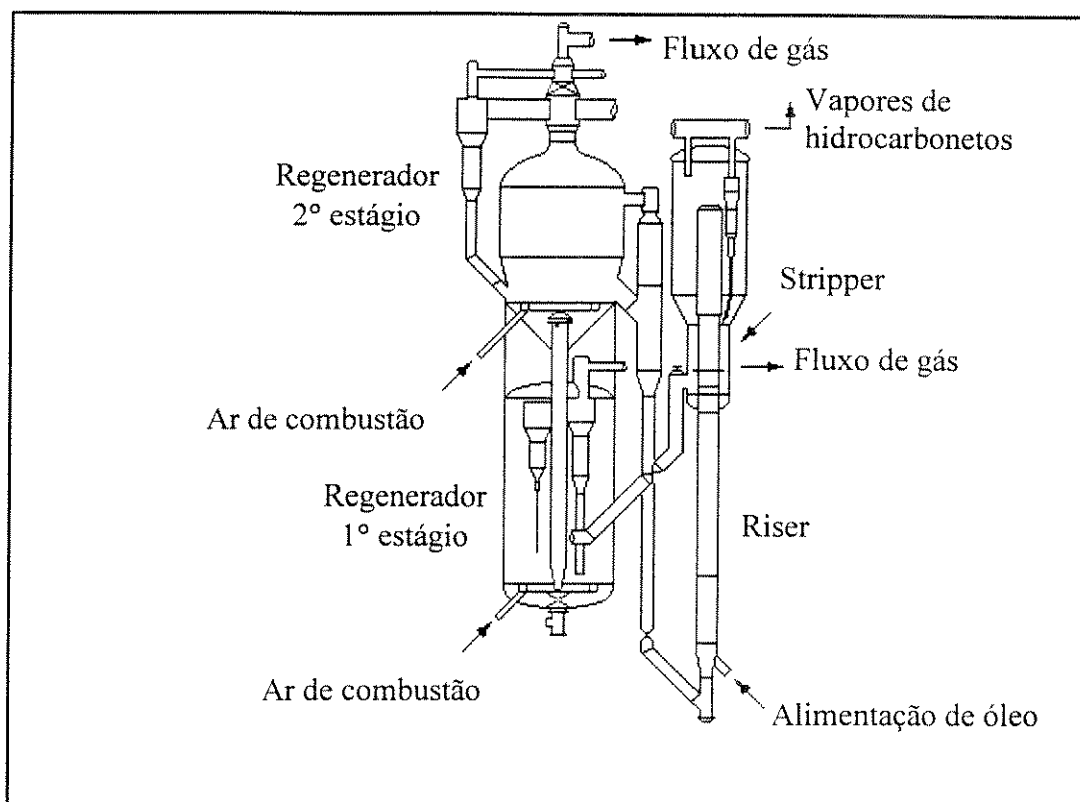


FIGURA 1.3: “Resid FCCU”, desenvolvida por Stone & Webster

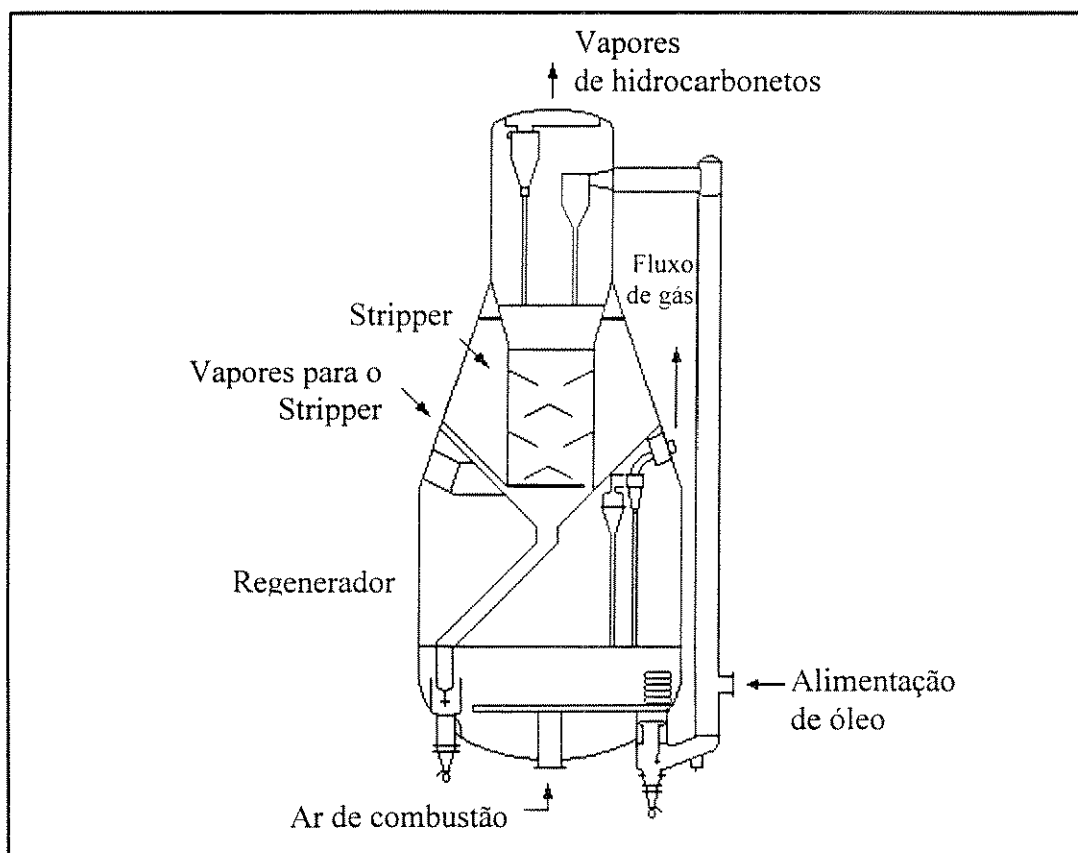


FIGURA 1.4: Unidade FCC projetada pela Kellogg

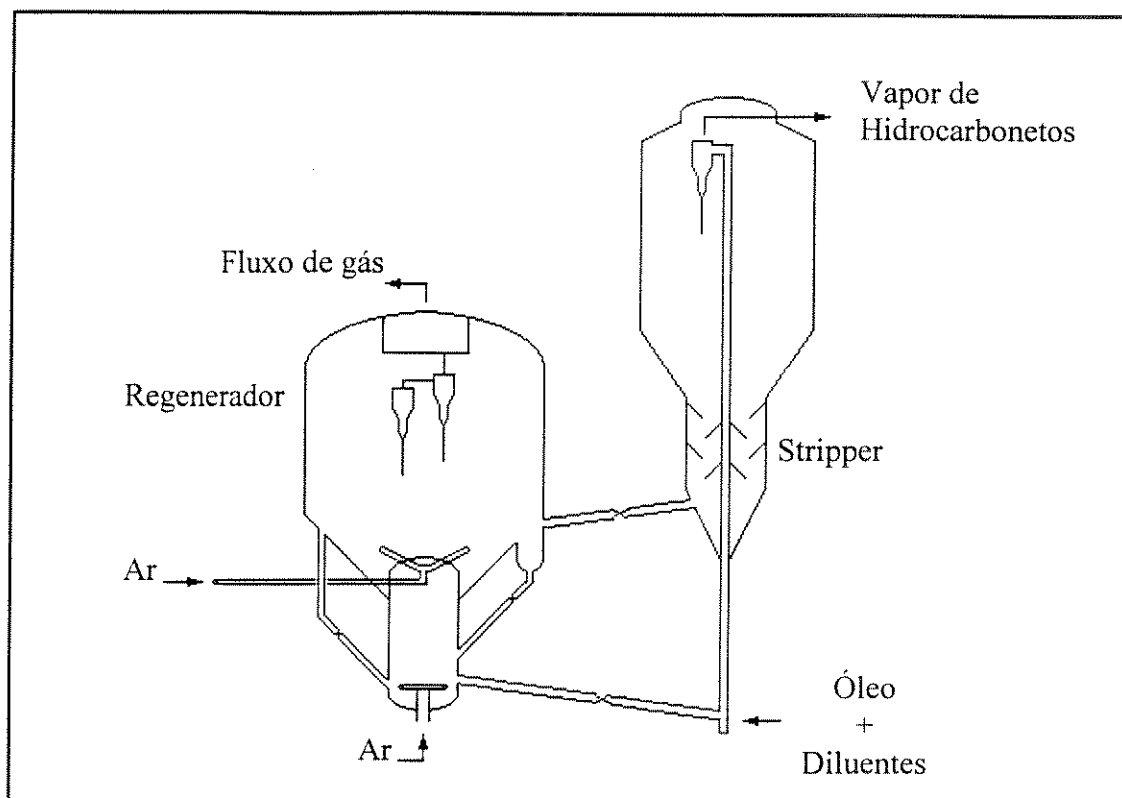


FIGURA 1.5: Unidade para processamento de resíduo projetada pela UOP

2.1 INTRODUÇÃO

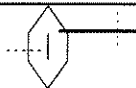
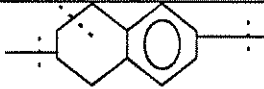
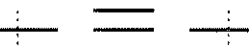
Craquear um hidrocarboneto significa submetê-lo a uma reação de cisão da molécula. O craqueamento catalítico ocorre sobre os sítios ácidos da superfície do catalisador sólido, que contribuem para a formação de uma espécie intermediária de fundamental importância, o íon carbônio, que é um cátion orgânico.

Os catalisadores empregados atualmente são os zeólitos, cristais com diâmetros que variam de 1 a 5 μ , comercializados dispersos sobre uma matriz de sílica ou alumina ou sílica-alumina amorfa, compondo uma partícula com tamanho final variando em torno de 50 μ . Os zeólitos tipo Y são alumino-silicatos cristalinos, cuja estrutura tridimensional apresenta porosidade regular com dimensões de poros comparável as dimensões das moléculas orgânicas. Seus elementos estruturais de base são tetraedros de $[\text{AlO}_4]^-$ e $[\text{SiO}_4]$, ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio. As cargas negativas do $[\text{AlO}_4]^-$ são compensadas por cátions de cério e lantânio (Corma e Wojciechowski, 1989).

A carga da unidade de FCC é uma mistura contendo em torno de 10^4 hidrocarbonetos, principalmente parafinas, naftenos e aromáticos, que originam inúmeras reações, algumas delas indesejáveis, tais como reações de polimerização, ciclização e condensação, geralmente associadas a gênese do coque, um composto aromático polinuclear sólido que se deposita sobre o catalisador reduzindo sua atividade. (Liguras e Allen, 1990; Decrooq, 1984). A Tabela 2.1 apresenta uma síntese das reações que ocorrem no craqueamento catalítico.

Nace et al (1971) compararam 16 gasóleos com propriedades bastante diferentes, obtidos através de misturas de frações oriundas de várias refinarias. Foi dada atenção especial à variação do ponto de ebulição e a concentração relativa de parafinas, naftenos e aromáticos. Observaram que a desativação do catalisador é mais severa em cargas com maiores concentrações de aromáticos e que a velocidade de craqueamento do gasóleo e formação de gasolina aumenta com o conteúdo de parafinas e naftênicos. Mesmo efeito na velocidade de formação de gasolina foi registrado por Pachovsky e Wojciechowski (1975). A maior desativação do catalisador na presença de compostos aromáticos se deve não só a maior formação e depósito de coque, como também à ocupação dos sítios ativos ácidos do catalisador pelos compostos aromáticos polinucleares que são fortemente básicos.

TABELA 2.1: Visão global das reações que ocorrem no craqueamento catalítico de gasóleos pesados *

HIDROCARBONETO	ESTRUTURA QUÍMICA	PRINCIPAIS REAÇÕES	PRINCIPAIS PRODUTOS
n-Parafinas e isoparafinas		Quebra do hidrocarboneto em diferentes pontos. Não é usual a quebra das pontas da cadeia.	Parafinas ramificadas e olefinas com mais de três carbonos. Pequenas quantidades de metano.
Naftenos		Quebra de anéis e cadeias laterais.	Parafinas e olefinas. Pequena quantidade de compostos aromáticos.
Compostos nafteno-aromáticos		Quebra da cadeia lateral dos anéis aromáticos. Quebra do anel naftênico.	Parafinas Olefinas e aromáticos.
Compostos aromáticos sem cadeia lateral		Craqueamento negligenciável.	Coque.
Compostos aromáticos com cadeia lateral		Quebra da cadeia lateral dos anéis aromáticos.	Olefinas e compostos aromáticos.
Olefinas		Quebra da cadeia em vários pontos.	Olefinas ramificadas e pequenas quantidades de parafinas.

* Adaptado de Decrooq (1984).

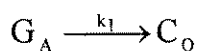
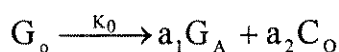
Normalmente na alimentação estão também presentes heteroátomos de S, N, Ni, Vn e Fe. Aproximadamente 50% do enxofre presente na alimentação origina H_2S e 3 a 5% aparece na fração da gasolina na forma de mercaptanas. O nitrogênio dá origem a NH_3 , mas seu mais temido efeito é causado pelas substâncias básicas nitrogenadas que neutralizam os sítios ácidos do catalisador. Os metais, liberados pelo craqueamento dos compostos organometálicos, se depositam na superfície do catalisador causando envenenamento irreversível (Decroocq, 1984).

Além disso, não é suficiente estudar a composição inicial da alimentação, pois o material em contato com o catalisador varia com a conversão. Como os componentes que são mais facilmente craqueados são convertidos na porção inicial do reator, conforme a mistura reacional avança passa a conter não apenas os produtos da reação, mas também a parte mais difícil de craquear da alimentação. Não é por outro motivo que o reciclo de reatores de FCC é mais difícil de craquear que a alimentação original; a sua composição molar é bastante diferente, sendo mais ricos em compostos aromáticos refratários (Corma e Wojciechowski, 1989).

A complexidade da carga de uma unidade FCC é um dos principais obstáculos a vencer quando se deseja modelar a unidade. É impossível escrever balanços de massa para cada espécie reagente, uma vez que não reagem apenas as moléculas alimentadas, mas também seus produtos. A solução para esse problema é agrupar reagentes com características semelhantes e trata-los como se fossem uma única espécie (pseudo-espécie). A partir de 1969 foram propostos modelos cinéticos que envolvem conversões e efeitos globais, bem como pseudo-espécies, chamados "lumping models" (Weekman, 1979). O objetivo do presente capítulo é estudar esses modelos.

2.2 MODELOS CINÉTICOS

O primeiro trabalho propondo o tratamento do gasóleo através de grupos foi publicado em 1968 por Weekman, sendo posteriormente conhecido como *modelo de três lumps*. Os grupos escolhidos foram o da alimentação completa (G_o), o da gasolina e compostos acima de cinco carbonos (G_A) e o dos compostos com quatro ou menos carbonos, gases secos e coque (C_Q , veja Figura 2.1). Assim:



$$a_1 = \frac{\text{massa de } G_A \text{ produzido}}{\text{massa de } G_o \text{ convertido}} \qquad a_2 = \frac{\text{massa de } C_o \text{ produzido}}{\text{massa de } G_o \text{ convertido}} \quad (2.1)$$

Esta é uma reação catalisada e a atividade do catalisador diminui com o andamento da reação. Deste modo, a taxa da reação será função tanto do tempo de contato entre catalisador e óleo como da fração de reagentes não convertidos, devendo retratar a variação da reatividade do gasóleo com a conversão, causada pela multiplicidade de tipos moleculares presentes na alimentação. As primeiras moléculas a craquear possuem uma velocidade de reação mais alta que as demais de modo que o efeito global é de segunda ordem aparente para o craqueamento do gasóleo.

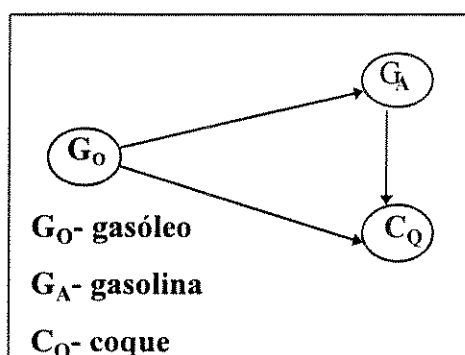


FIGURA 2.1: Modelo de três lumps

A fração da gasolina é mais estreita e apresenta uma faixa menor de taxas de reação, podendo-se considerar o seu craqueamento uma reação de primeira ordem.

O modelo de três lumps foi usado para comparar o desempenho de diferentes reatores e catalisadores em laboratório. Seu uso a nível comercial, no entanto, foi inviabilizado pelo fato de suas constantes variarem com o tipo de carga (Weekman, 1979). Voltz (1971) procurou obter uma relação que permitisse prever as constantes cinéticas para o modelo de Weekman, conhecendo-se apenas as características da carga (sem necessidade de experimentos em reatores). Essa relação só foi encontrada para gasóleos virgens, inexistindo para reciclo. Como um grande número de refinarias processa reciclo, foi necessário desenvolver um modelo cinético que gerasse constantes que pudessem ser previstas sem experimentos para todos os tipos de alimentação.

Baseando-se no fato de que para um número adequado de grupos as constantes de taxa não variam com o aumento do número de grupos, Jacob et al (1976), após uma série de experimentos, desenvolveram o *modelo de dez lumps* que é mostrado na Figura 2.2.

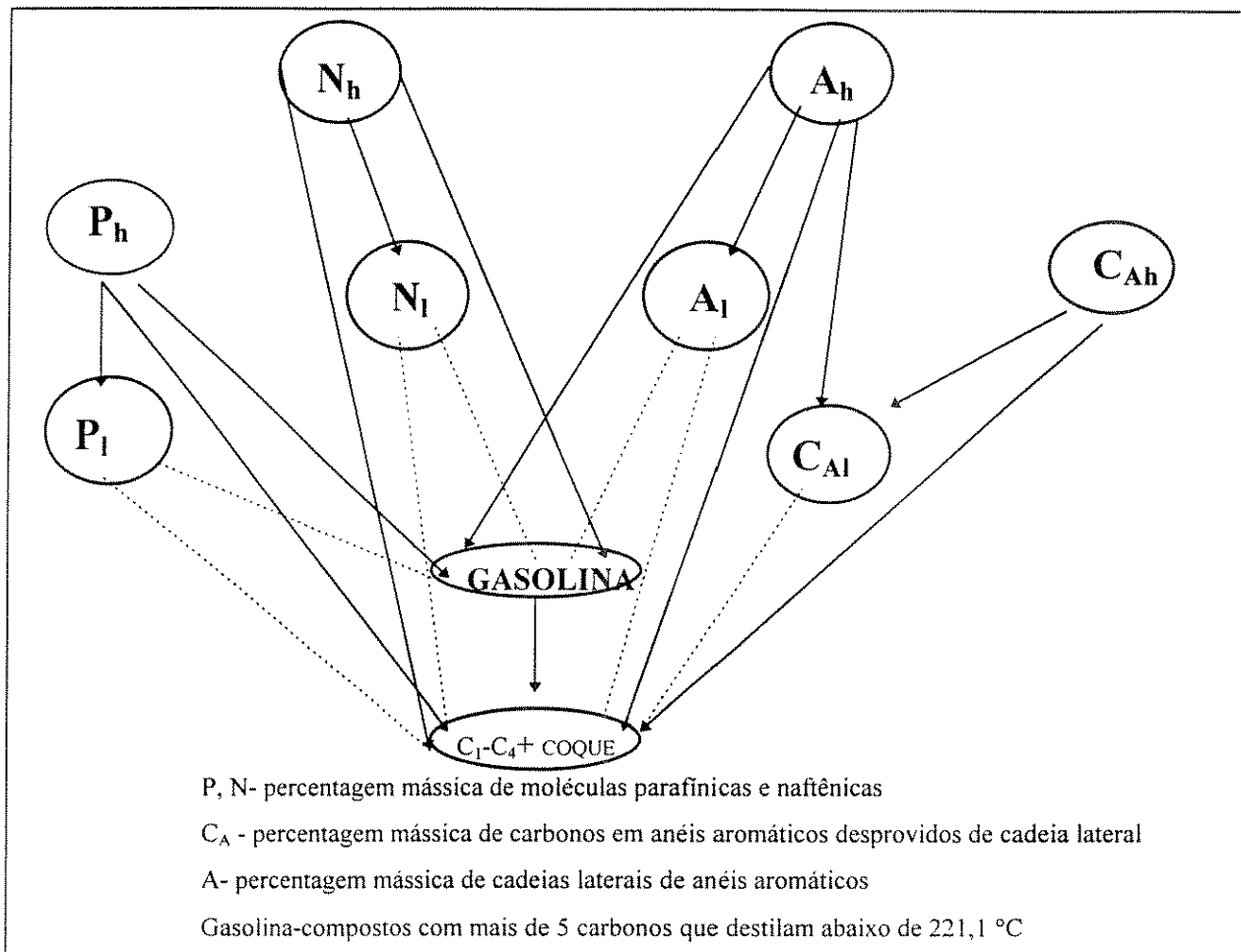


FIGURA 2.2: Modelo de Jacob com dez grupos

Este modelo divide o gasóleo em frações pesadas e leves, de acordo com sua temperatura de ebulição. As frações leves entram em ebulição entre 221 e 341,3°C e as pesadas acima de 341,3°C. De um modo geral, pseudo-componentes pesados reagem formando pseudo-componentes leves, gasolina e coque; os pseudo-componentes leves, por sua vez, também originam gasolina e coque. Como mostra a Figura 2.2, os pseudo-componentes do modelo de dez lumps são parafinas, naftenos, anéis aromáticos desprovidos de cadeia lateral, cadeias laterais originalmente ligadas a anéis aromáticos, gasolina e coque. Dentre os pseudo-componentes, aqueles formados por anéis aromáticos desprovidos de cadeia lateral (C_{Ah} , C_{Al}) não formam gasolina, mas contribuem para a formação de coque. Não há interação entre os grupos de parafinas, naftenos e aromáticos.

O pseudo-componente “G”, um conjunto de hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos que destilam abaixo de 221°C, representa a gasolina. Ou seja, não é possível prever diretamente a qualidade da gasolina obtida, pois a mesma é dependente da composição da carga. Também não é possível prever diretamente a quantidade de coque formado, já que o lumping “C” agrega coque e gases leves.

Para sanar parcialmente essas dificuldades os autores propuseram o uso simultâneo da equação de Voorhies (1945), a qual permite calcular a percentagem em peso de carbono depositada sobre o catalisador, e de uma correlação empírica para prever a formação de gases leves (Gross et al, 1980). Uma equação empírica também é usada para prever o envenenamento do catalisador causado pela presença de nitrogênio na carga.

As constantes cinéticas do modelo de Jacob et al foram obtidas com um tipo específico de catalisador, podendo variar em até 20% quando se usa um catalisador diferente. Além disso, os tempos de residência do catalisador variavam entre 1,25 e 5,0 min durante os experimentos, enquanto em uma Unidade FCC este mesmo tempo é de, aproximadamente, 2,4s.

As energias de ativação e as constantes cinéticas do modelo de dez lumps foram patenteadas por Gross et al (1980) e podem ser encontradas nas tabelas A.1 e A.2 do Anexo.

A complexidade do modelo de Jacob et al motivou o desenvolvimento de modelos cinéticos mais simples, como o de Larocca et al (1990), cujo principal objetivo foi modelar a desativação por deposição do coque. Estes autores usaram uma técnica que permite obter dados confiáveis durante os primeiros 20s de contato entre carga e catalisador, característica muito importante quando se trata com uma unidade FCC. Os resultados obtidos foram avaliados usando o modelo de Weekman e um *modelo de cinco lumps*. Todas as constantes encontradas foram publicadas.

O modelo de cinco grupos pode ser visto, esquematicamente, na Figura 2.3. Este modelo divide a alimentação em três grupos de reações paralelas, pois considera que grupos funcionais diferentes craqueiam de maneira diferente. A alimentação, dividida em parafinas, naftenos e aromáticos, se decompõe em gasolina, gases leves e coque. A gasolina, por sua vez, pode formar gases leves e coque. Neste modelo, todas as reações são de primeira ordem.

Larocca et al não obtiveram maior precisão que Weekman na previsão dos resultados experimentais. Por exemplo, para o mesmo catalisador e gasóleo, os desvios entre os dados experimentais e os previstos para o modelo de três grupos ficaram entre 11,5 e 19% e para o de cinco grupos entre 12,5 e 21,6%.

Kraemer et al (1988a,b; 1990) desenvolveram um reator chamado "Riser Simulator", o qual foi utilizado para a obtenção de parâmetros cinéticos para o modelo de Weekman e para o desenvolvimento de um *modelo com oito lumps*. O autor propõe o uso do Riser Simulator nas refinarias, em substituição ao teste MAT (Microactivity Test), devido à sua capacidade de prever dados confiáveis para os primeiros 20s de contato entre carga e catalisador.

Para a construção de seu modelo Kraemer et al tomaram como base o modelo de Weekman e dividiram a alimentação em 6 (seis) grupos (Figura 2.3.b): naftenos leves e pesados, aromáticos leves e pesados, parafinas leves e pesadas. Foram considerados leves os componentes destilados entre 220 e 343°C e pesados acima de 343°C. O modelo prevê o craqueamento dos pesados em leves, gasolina e gases leves mais coque. Os leves craqueiam em gasolina e gases leves mais coque e a gasolina craqueia para os gases leves e coque. Deste modo, o modelo prevê um total de 16 (dezesesseis) constantes individuais. Todas as reações são admitidas como de primeira ordem, e a desativação exponencial. Os autores publicaram os valores de todas as constantes, mas não há qualquer referência a energias de ativação.

Tem sido propostos, mais recentemente, modelos cinéticos baseados no mecanismo das reações elementares. Tais modelos exigem análises químicas complexas e recursos computacionais sofisticados, o que dificulta seu uso pelas refinarias (Landeghem et al, 1996).

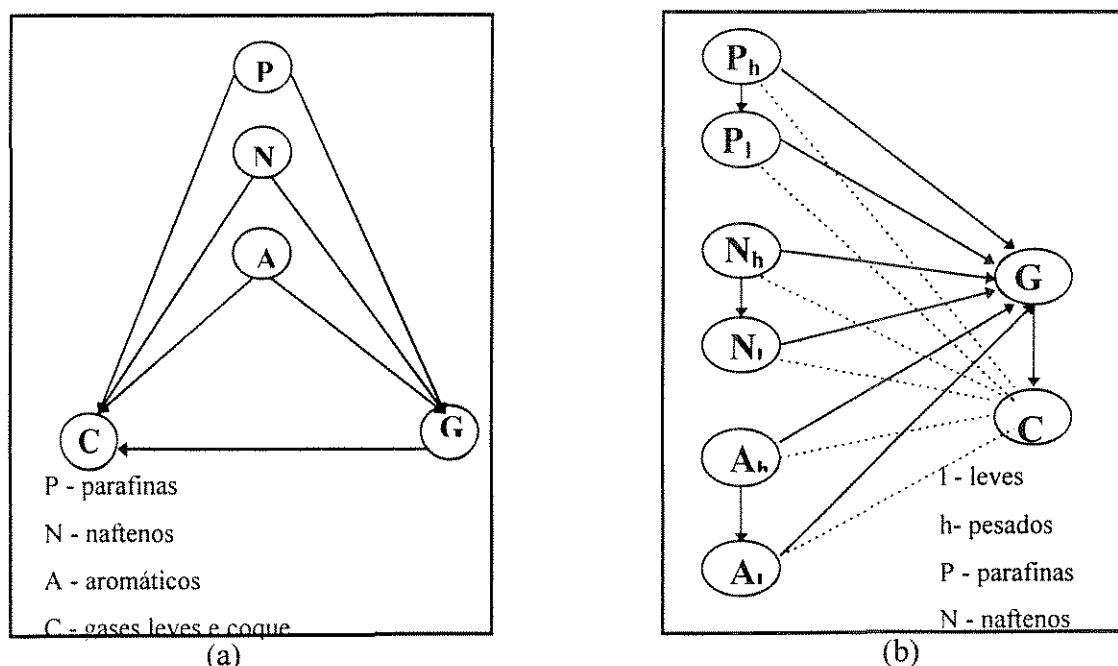


FIGURA 2.3 Modelos de cinco(a) e de oito (b) lumps

2.3 CALOR ENVOLVIDO NAS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO

São poucos os dados existentes na literatura para o calor das reações de craqueamento. Encontram-se dados para o calor global envolvido no processo e um único trabalho que relaciona calor absorvido com conversão de gasóleo.

Dart e Oblad (1954) determinaram o calor da reação de craqueamento para gasóleo pesado (28,9°API, peso molecular aproximado de 350), combinando os dados de calor de combustão obtidos para alimentação e produtos a 454,4 e 482,2 °C. O calor de combustão da carga foi determinado usando um calorímetro a volume constante e os do gás produzido e coque foram calculados. Além de inúmeros dados de calor de combustão, os autores apresentam uma tabela relacionando conversão e calor de reação.

Observou-se que o calor absorvido aumenta até 55% de conversão, quando começa a decrescer, e a 85-90% fica nulo tornando-se, provavelmente, exotérmico (Figura 2.4).

Ajustando-se um polinômio aos dados de Dart e Oblad é possível obter uma equação relaciona, com coeficiente 0,991, o calor total absorvido pela mistura reacional (H, kcal/kg de carga) e a conversão da carga (C, % de massa da carga convertida em produtos):

$$H = -0,1415 + 1,9886C - 2,037 \cdot 10^{-3}C^2 - 2,425 \cdot 10^{-4}C^3 \quad (2.2)$$

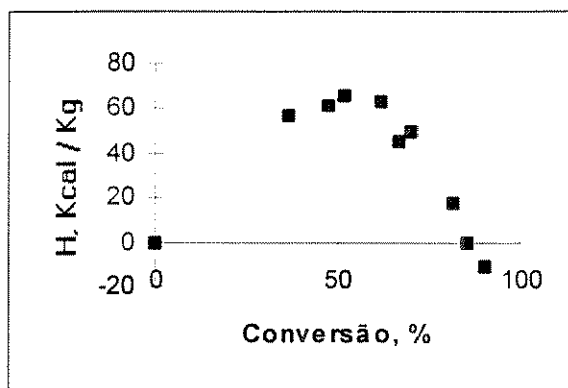


FIGURA 2.4: Calor das reações de craqueamento (Dart e Oblad, 1954).

Edmister (1988) apresenta as equações de Benedict, que permitem calcular o calor envolvido no craqueamento catalítico. Tais equações envolvem coeficientes empíricos que devem ser usados para níveis de conversão entre 30 e 40% e temperaturas de 482,2°C, exigindo que se conheça a composição da carga e dos produtos. A Tabela 2.2, a seguir, reúne as informações encontradas sobre o calor da reação de craqueamento.

TABELA 2.2: Informações sobre o calor da reação de craqueamento

AUTOR	OBSERVAÇÕES	ENTALPIA
		(R. endotérmica kcal/kg de alimentação)
Eric Pierce (1983)	Sugere a faixa 41,67-114 kcal / kg (end)	62,79
Silva/ Rodrigues (1990)		71,67
Elshishini (1990)	Trabalha com modelo de três lumps apresentando os calores de reação para cada lump	gasóleo→gasolina $\Delta H=143,8$ gasóleo→coque+gás $\Delta H=1941,4$ gasolina→coque+gás $\Delta H=1797,5$
Dart e Oblad (1954)	Apresentam um gráfico onde a entalpia total da reação é função da conversão dos reagentes.	
Edmister (1988)	Apresenta uma equação semi-empírica para o calor total envolvido no processo	

2.4 DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR

Vários mecanismos diminuem gradativamente a atividade do catalisador (Figueiredo e Ribeiro, 1987):

- a) Envenenamento: adsorção química de impurezas da alimentação sobre os centros ativos do catalisador, diminuindo o número de centros ativos por unidade de área.
- b) Incrustação (fouling): deposição de material não reativo sobre a superfície do catalisador, obstruindo o acesso ao interior da estrutura porosa. Como exemplo, pode-se citar a deposição de carbono produzido por reações secundárias.
- c) Transformações no estado sólido: reações químicas entre fases sólidas ou entre componentes da fase sólida e componentes da fase gasosa, transformações estruturais e sinterização que tem como consequência a redução da área específica do catalisador.

A deposição do coque formado durante o craqueamento sobre a superfície do catalisador é o principal mecanismo de desativação em uma unidade FCC. A quantidade de coque depositada sobre um catalisador depende do tipo de catalisador, da alimentação e das condições de operação (Froment, 1976) e/ ou do tempo durante o qual o catalisador esta em contato com a mistura reacional (Wojciechowski, 1968).

Denomina-se coque um material que possui uma proporção H/C 0,3 a 1,0, não é dessorvido da superfície do catalisador quando este é submetido a purga com nitrogênio ou vapor por um período definido de tempo e possui ligações similares às aromáticas. A estrutura do

coque de FCC independe do tipo de hidrocarboneto que lhe deu origem, sendo formado através de reações de condensação, ciclização e aromatização. A reação de formação de coque depende da geometria (difusão) das espécies (Corma e Wojciechowski, 1989).

Um importante trabalho sobre a formação de coque no craqueamento catalítico foi publicado por Voorhies (1945) e ainda hoje é o alicerce para o desenvolvimento de modelos cinéticos. O autor chegou à seguinte expressão, que foi desenvolvida a partir de dois tipos de reatores (leito fixo e leito fluidizado), dois tipos de gasóleo e três diferentes catalisadores (de sílica-alumina amorfa):

$$C_c = At_c^n \quad (2.3)$$

onde:

C_c = percentagem em peso de carbono no catalisador

A = constante que depende do catalisador, da composição da alimentação e da temperatura

t_c = tempo de residência do catalisador

n = constante que depende dos mesmos fatores que " A "

Para todas as situações testadas por Voorhies, n estava em torno de 0,5. Weekmann (1979) verificou que esta mesma expressão é válida para zeólitos.

Levenspiel e Szepe (1971), usando a correlação de Voorhies, desenvolveram a seguinte expressão para a constante efetiva da taxa de reação de craqueamento:

$$k_a = k_i \theta(t),$$

onde $\theta(t)$ é uma função de desativação inversamente proporcional a C_c e k_a uma constante real que pode ser obtida a partir da multiplicação da constante de taxa intrínseca k_i .

A lei anterior foi muito usada para descrever a desativação do zeólito nas reações de craqueamento (Nace, 1970, 1971; Weekman, 1979), embora as expressões abaixo tenham sido consideradas mais apropriadas para algumas situações específicas (Weekman, 1968, 1969 e 1970; Nace, 1971; Jacob, 1976):

$$\theta(t) = A_0 t^{-m}, \quad \text{função potência} \quad (2.4)$$

$$\theta(t) = e^{-\lambda t}, \quad \text{função exponencial} \quad (2.5)$$

$$\theta(t) = \frac{1}{1 + gt}, \quad \text{função hiperbólica} \quad (2.6)$$

Em trabalho recentemente publicado Reyes e Scriven (1991), após extensa revisão bibliográfica, concluíram que as funções semi-empíricas anteriormente discutidas não descrevem sozinhas o comportamento do catalisador em todas as etapas da desativação. É comum o uso de duas funções, uma para ajustar os dados referentes aos primeiros 20s e a outra após 20s. Além disso, essas funções possuem como principal desvantagem o fato de não permitirem a escolha da mais adequada entre elas, sem o auxílio de dados experimentais.

Segundo esses autores, existem três regiões diferenciadas na forma da função de desativação: dinâmica, química e estrutural, correspondendo a tempos de contato curtos, intermediários e longos, relacionados aos fenômenos de adsorção competitiva, cobertura de sítios e bloqueio de poros, respectivamente. A função desativação poderá ser determinada pela combinação destes mecanismos, assumindo uma forma que dependerá da importância relativa dos mesmos.

Wojciechowski e sua equipe publicaram vários trabalhos sobre a teoria "time on stream" (Wojciechowski, 1968, 1974; Pachovsky, 1973) para desativação de catalisador. Essa teoria assume que o número de sítios ativos do catalisador perdidos devido a impurezas da alimentação ou a deposição de coque, durante a reação de craqueamento, pode ser expresso como função do tempo de contato entre catalisador e mistura reacional. A taxa de desativação do catalisador, portanto, pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\frac{-d[S]}{dt} = k_d^*[S]^m[P] \quad (2.7)$$

onde:

t= tempo de contato entre catalisador e mistura reacional

[S] = concentração de sítios ativos no tempo t (sítios/m²)

[P] = concentração de venenos (função da temperatura)

m = ordem de reação de desativação

k_d^* = constante de taxa da reação de desativação, função da temperatura.

Ao aplicar sua teoria para reatores de leito fixo, leito móvel e leito fluidizado, diferentes catalisadores, cumeno e diversos tipos de gasóleo, os autores supra citados concluíram que a maioria das expressões encontradas na literatura descrevendo a desativação de catalisador são casos particulares da expressão geral da teoria do "time on stream". No entanto, existem autores que consideram a teoria "time on stream" uma ultra-simplificação (Reyes e Scriven, 1991).

Froment (1976) demonstrou que a taxa de deposição de coque depende do mecanismo cinético que leva à sua formação e da composição da mistura reacional e portanto, mesmo sob condições isotérmicas, o coque não se deposita uniformemente no reator ou nos poros do catalisador devido a existência de gradientes de concentração (de reagentes e produtos). Para este autor a desativação é função da concentração e não do tempo; logo, as constantes de desativação das funções potência, exponencial e hiperbólica são dependentes das condições de operação existentes no momento da sua determinação.

Do anteriormente exposto fica clara a inexistência de uma equação capaz de fornecer a taxa de deposição de coque sobre o catalisador em qualquer sistema. O que existem são equações que se adaptam a casos específicos.

2.5 DISCUSSÃO FINAL

Como pôde ser visto, vários autores procuraram correlacionar seus resultados experimentais através do modelo de três lumps. Os valores encontrados para as constantes estão condensados na Tabela 2.3. A análise desta tabela permite concluir que:

- o quociente entre a constante de craqueamento do gasóleo em gasolina (K_1) e a soma das constantes de craqueamento em gasolina e gases leves mais coque (K_0) varia entre 0,70 e 0,86 quando a temperatura oscila em torno de 500°C;
- o quociente entre as constantes previstas por Voltz (1971) é aproximadamente 0,80 para 500°C, estando dentro da faixa estabelecida experimentalmente pelos demais autores.

Como Larocca (1990) não obteve maior precisão que Weekman com seu modelo de cinco grupos na previsão dos resultados experimentais, não há qualquer vantagem em construir um modelo com dois lumps a mais.

O modelo de Kraemer et al com oito grupos (1988a,b; 1990) teve sua capacidade testada em escala laboratorial (Riser Simulator) com gasóleos e catalisadores comerciais, tendo sido considerada muito boa pelos autores. Não foram apresentadas tabelas de desvios, apenas gráficos comparativos (resultado experimental x previsão), os quais levam a concordar com os autores. No entanto, não há qualquer referência a energias de ativação, o que inviabilizaria a construção de um modelo adiabático para o reator.

TABELA 3.3: Estudo comparativo para o modelo de três grupos

REF	TEMP (°C)	TIPO DE CAT.	CONST PREVISTAS		CONST ENCONTRADAS			FUNÇÃO DESATIVAÇÃO			
			K_1/K_0	K_3/K_0	K_1/K_0	K_2/K_0	K_3/K_0	TIPO DE FUNÇÃO	TIPO DE CAT.	COEFICIENTE	TEMPO DE RESIDÊNCIA (s)
Weekman, 1969 Nace et al, 1971	482	zeolito Y puro	0,816-0,828 0,819-0,840 0,748-0,796	0,172-0,184 0,160-0,180 0,204-0,252	0,80-0,83 0,85-0,86 0,76-0,85	0,03-0,06 0,04-0,07 0,05-0,19	0,17-0,20 0,14-0,15 0,15-0,24	$\phi = \alpha t_c^n$	zeolito X puro zeolito Y puro zeolito X em Al/Si	$\alpha=0,0051s^{-1}$ $\alpha=0,002s^{-1}$ $\alpha=0,012s^{-1}$	$t>20s$
Larocca et al, 1990	510	octex GX 30	0,813 0,793	0,187 0,208	0,70 0,72	0,0 0,0	0,30 0,28	$K = K_0 t_c^{-m}$		$m=0,22$ $m=0,15$	$t<20s$
Kraemer e Lasa, 1988	500 550	Octacat			0,74 0,62	0,0 0,0	0,26 0,38	$\phi = e^{-\alpha t_c}$		$K_0=4,11s^{-1}$ $\alpha=0,052-0,087$ $K_0=5,03$ $\alpha=0,029-0,07s^{-1}$	$t<20s$
Paraskos et al, 1976	510 538	comer cial			0,75 0,74	0,08 0,74	0,25 0,25	$\phi = e^{-\alpha \eta}$		$\alpha=0,13 s^{-1}$ $\alpha=0,21 s^{-1}$	$t<20s$

*Segundo Voltz et al, 1971: $K_0 = 25\left(\frac{A}{N}\right)^{-0,42}$ $K_1 = 20\left(\frac{A}{N}\right)^{-0,46}$ $K_0 = K_1 + K_3$

O modelo de Jacob, com dez pseudo-componentes, apresenta constantes cinéticas e energias de ativação que, segundo os autores, não variam em demasia com o gasóleo a ser craqueado, qualidades que devem, provavelmente, compensar sua complexidade.

A desativação do catalisador durante o processo de craqueamento, apesar de amplamente estudada, continua a apresentar controvérsias. Encontram-se na literatura três funções empíricas (potência, exponencial e hiperbólica), consideradas casos particulares da teoria "time on stream", que são capazes de prever adequadamente diferentes etapas da desativação. Vários autores (Larocca, 1990; Nace, 1971, 1970; Weekman, 1979; Kraemer, 1988) encontraram melhor adequação da função potência aos resultados experimentais obtidos com tempos de contato inferiores a 20s. Os valores encontrados para o expoente da função potência variam entre 0,2 e 0,4, dependendo do gasóleo craqueado. O limite superior está relacionado as cargas aromáticas (Nace, 1970). Portanto, um valor preciso para este expoente só pode ser determinado experimentalmente.

CARACTERIZAÇÃO DE FRAÇÕES DO PETRÓLEO

3.1 INTRODUÇÃO

O modelo de um reator é construído pressupondo disponíveis, entre outros, os dados necessários sobre as correntes de entrada, estando a alimentação caracterizada quanto a composição, temperatura e estado físico. A seção de conversão de uma Unidade de FCC recebe uma fração pesada de petróleo, chamada gasóleo de vácuo, proveniente da destilação a vácuo.

O petróleo e suas frações são constituídos por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, principalmente parafinas, naftenos e aromáticos, desde gases mais leves que se encontram dissolvidos (1 a 4 carbonos) até compostos com 60 carbonos na cadeia. São normalmente encontrados nitrogênio, oxigênio e enxofre como heteroátomos (Venuto e Habib, 1978).

A complexidade dessa mistura inviabiliza o estudo individual de seus componentes, de modo que sua caracterização é feita a partir de correlações empíricas que envolvem propriedades físicas da mistura mensuráveis diretamente, como a densidade e dados de equilíbrio líquido-vapor.

São muitas as equações empíricas ou semi-empíricas disponíveis na literatura. Este capítulo descreve os métodos e as equações utilizadas neste trabalho para o cálculo das propriedades físico-químicas do gasóleo alimentado em uma unidade de craqueamento catalítico. São paralelamente descritos os métodos usados para caracterizar termodinamicamente a mistura reacional, assim como métodos para estimar calores de reação.

Tais métodos de caracterização, além de numerosos são interdependentes. Assim sendo, para proporcionar maior clareza, foi construída a Tabela 3.1. Nela é possível observar a seqüência que deve ser mantida durante os cálculos e a relação existente entre as diversas etapas. As linhas sombreadas indicam os objetivos finais, ou seja, as informações que se deseja conhecer.

TABELA 3.1: Seqüência dos cálculos necessários à caracterização da amostra e à construção do modelo do riser*.

ORDEM	O QUE SE DESEJA CALCULAR	O QUE É NECESSÁRIO PARA ESSE CÁLCULO
1	Pontos de ebulição	Curva ASTM
2	Densidade a 15,6°C	Viscosidade cinemática a 37,7°C Viscosidade cinemática 98,9°C
3	Fator de caracterização de Watson	Ponto de ebulição médio cúbico Densidade a 15,6°C
4	Peso molecular	Ponto de ebulição mediano Densidade a 15,6°C
5	Índice de refração	Peso molecular Ponto de ebulição mediano
6	Temperatura e pressão pseudo-críticas	Ponto de ebulição mediano Densidade a 15,6°C
7	Percentagem molar de parafinas, naftenos e aromáticos	Índice de refração Densidade a 15,6°C Viscosidade cinemática a 37,7°C Viscosidade em ssu a 37,7°C Peso molecular
8	Número de carbonos que a alimentação teria se fosse um pseudo-componente	Percentagens molares de parafinas, naftenos e aromáticos Percentagem mássica de enxofre na fração
9	Pesos moleculares dos pseudo-componentes parafínico, naftênico e aromático	Número de carbonos que a alimentação teria se fosse um pseudo-componente
10	Percentagem de carbonos que formam o anel aromático da alimentação	Índice de refração Densidade a 20°C/4°C Peso molecular calculado por Winn
11	Calor específico da fração líquida e vaporizada	Densidade Fator de caracterização de Watson
12	Calor sensível necessário para aquecer a fração líquida alimentada no riser até o ponto de ebulição	Ponto de ebulição médio volumétrico Calor específico da fração líquida
13	Calor latente de vaporização da fração alimentada no riser	Pressão pseudo-crítica Temperatura Pseudo-crítica Ponto de ebulição médio volumétrico
14	Calor sensível necessário para aquecer a fração vaporizada até a temperatura da base do riser	Ponto de ebulição médio volumétrico Calor específico da fração vaporizada

*Dados de entrada: curva de destilação astm, viscosidade cinemática a 37,7 e 98,9°C, densidade da amostra a temperatura conhecida e percentagem mássica de enxofre

3.2 CARACTERIZAÇÃO

Os métodos que permitem a caracterização de frações do petróleo pressupõem o conhecimento da densidade e de uma das curvas de destilação da fração. Com esses dados pode-se calcular o peso molecular médio da fração de petróleo e o seu índice de refração. Estas informações são fundamentais para a previsão das propriedades termodinâmicas e para caracterizar tipo e quantidade dos hidrocarbonetos que compõem a fração.

As curvas de destilação, construídas a partir de dados obtidos em laboratório, representam processos em batelada e podem ser de dois tipos. Um deles, ASTM (American Society for Testing Materials), é uma destilação sem refluxo e o outro, chamado TBP (True Boiling Point, Pontos de Ebulição Verdadeiros), com refluxo. Desta maneira, os componentes do óleo são separados com maior grau de pureza nos ensaios de TBP.

A destilação ASTM é mais rápida e menos onerosa, sendo feita rotineiramente. Neste ensaio uma quantidade exata de óleo é destilada a taxa uniforme, sendo o destilado recolhido e condensado. São registradas as temperaturas do vapor em que a primeira e a última gota de óleo condensado são obtidas, além daquelas correspondentes a cada coleta sucessiva de dez por cento em volume. Constrói-se um gráfico de percentagem destilada x temperatura, com mostra a Figura 3.1. Conhecendo-se a curva ASTM pode-se calcular os pontos da TBP, tendo sido publicado um software para este fim (Edmister, 1988).

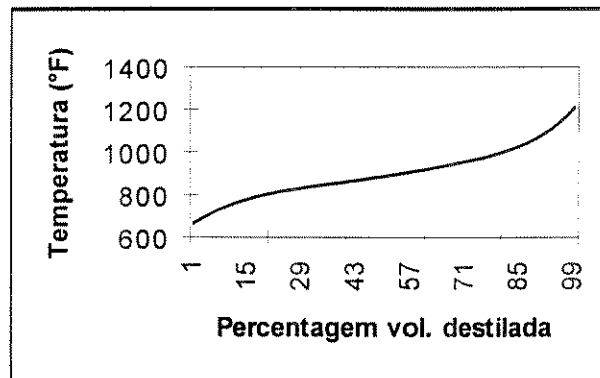


FIGURA 3.1: Curva destilação ASTM típica de gás-óleo pesado

3.2.1 Estimativa da quantidade e tipo dos hidrocarbonetos que compõem o gasóleo

A alimentação de uma unidade FCC deve ser caracterizada quanto a quantidade de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos que a compõe. Estão disponíveis para este fim os métodos NDPM (iniciais correspondentes a índice de refração, densidade e peso molecular que são as informações necessárias para usá-lo), NDPA (iniciais correspondentes a índice de refração, densidade e ponto de anilina), Dispersão-Refração (assim chamado porque exige o conhecimento do índice de refração e da dispersão) e API 2B4.1 (compilado pelo API-Data Book), resumidos na Tabela 3.2.

TABELA 3.2: Métodos disponíveis para estimar as quantidades de hidrocarbonetos parafínicos aromáticos e naftênicos presentes no gasóleo

	N.D.PM	N.D.PA.	Disper-Ref.	API 2B4.1
Informações obtidas	-% de átomos de carbono que compõe anéis aromáticos, naftênicos e cadeias parafínicas da molécula imaginária representativa da fração; -num. médio de anéis aromáticos; -num. médio de anéis naftênicos.	-mesmas do método N.D.PM.	-mesmas do método N.D.PM.	fração molar de hidrocarbonetos naftênicos, parafínicos e aromáticos.
Informações necessárias	-densidade; -índice refração; -peso molecular calculado por WINN.	-densidade -índice de refração; -ponto de anilina.	-índice de refração; -dispersão; -densidade; -peso molecular; -num. de bromo; -análise elementar.	-densidade; -índice refração; -peso molecular; -viscosidade a duas temperaturas.
Deve-se usar quando	-fração não contém olefinas; -C _{anel} < 75% -PM > 200 -(C _{ar} /C _{naf}) < 1,5 -S < 2% (wt) -N < 0,05% (wt) -O < 0,5% (wt)	-Mesmas cond. do método N.D.PM.	-A fração pode conter todos os tipos de hidrocarbonetos.	Frações pesadas: 233 < PM < 571 1,04 < R _i < 1,06 0,805 < VGC < 0,977
Desvios médios	Máximo de 2 %	Considera dos muito maiores que do método N.D.PM.	Em torno de 1,5% para frações pesadas	0.02 na fração molar para C _{par} 0.04 na fração molar para C _{naf}

O método NDPM, partindo do índice de refração e do peso molecular da fração, permite calcular a percentagem de átomos de carbono em anéis aromáticos, naftênicos e em cadeias parafínicas que compõem uma molécula imaginária representativa da fração (Hobson e Pohl, 1973). O método API 2B4.1 é o método Riazi (Riazi e Daubert, 1980) cujas constantes foram atualizadas (Daubert, 1995) e permite o cálculo das percentagens molares de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos presentes na fração.

No presente trabalho foram feitos testes usando dois métodos de distribuição de átomos de carbono para um mesmo gasóleo, cujos resultados estão reunidos no Tabela 3.3, apresentada a seguir. O método dispersão-refração não foi incluído porque exige o conhecimento do número de bromo, informação não disponível usualmente. A análise desta tabela permite afirmar que o método NDPM é pouco sensível ao cálculo do peso molecular; seus resultados variam apenas 5,2% enquanto o peso molecular varia 11,8%. O método NDPA, além de ser menos preciso que o NDPM, exige uma informação adicional: o ponto de anilina.

TABELA 3.3: Resultados obtidos com diferentes métodos para estimativa da distribuição de átomos de carbono *

MÉTODO DE CÁLCULO	MÉTODO DE CÁLCULO DO PESO MOLECULAR	% CARBONO PARAFÍNICO	% CARBONO NAFTÊNICO	% CARBONO AROMÁTICO
NDPM	Winn	56,01	20,66	23,33
NDPM	Riazi	57,45	19,75	22,80
NDPM	Maxwell	55,05	21,27	23,68
NDPM	API 2B2.3	58,04	19,37	22,59
NDPA (ponto de anilina obtido por ábaco)		66,45	13,78	19,77

*Gasóleo com as seguintes características: 18,6 API, T10=398,4°C, T30=445,6°C, T50=506,0°C, T70=550,0°C, T90=619,3°C

Os métodos que exigem o conhecimento da viscosidade, como o API2b4.1, são dependentes de valores obtidos em laboratório, pois as equações empíricas existentes na literatura para o cálculo da mesma apresentam grandes erros. As equações empregadas para o cálculo do peso molecular e da viscosidade serão comentadas ainda neste capítulo.

Todos os métodos de caracterização pressupõem o conhecimento do índice de refração, o qual exige o conhecimento do ponto de ebulição mediano, que por sua vez exige o conhecimento da curva ASTM. Os métodos de cálculo destes e outros parâmetros passam a ser apresentados.

3.2.2 Pontos de ebulição médios

É necessário conhecer o ponto de ebulição médio de uma fração de petróleo para que se possa calcular seu peso molecular. Estão definidos na literatura o ponto de ebulição médio volumétrico (PEMV), o ponto de ebulição médio ponderado (PEMP- em lugar da fração volumétrica usa a fração ponderal), o ponto de ebulição médio molar (PEMM- usa a fração molar recuperada do componente), o ponto de ebulição médio cúbico (PEMC) e o ponto de ebulição mediano (PEMe).

O ponto de ebulição médio volumétrico (PEMV) de uma fração de petróleo pode ser calculado pelos métodos de Watson- Smith e de Maxwell (Farah, 1985), entre outros, a partir da curva de destilação ASTM. O método de Maxwell deve ser empregado apenas nas correlações gráficas e numéricas desenvolvidas pelo autor, deste modo, *Watson- Smith* é o mais usado:

$$PEMV = \frac{T_{10} + T_{30} + T_{50} + T_{70} + T_{90}}{5} \quad (3.1)$$

onde:

$T_{10}, T_{30}, T_{50}, T_{70}, T_{90}$ = temperaturas relativas aos 10, 30, 50, 70, 90% recuperados pela destilação ASTM.

Utilizando-se correlações e a inclinação da reta obtida quando se une os pontos 10 e 90% recuperados da curva de destilação ASTM, S_{10-90} , pode-se calcular os demais pontos de ebulição:

$$S_{10-90} = \frac{T_{90} - T_{10}}{80} \quad (3.2)$$

$$PEMC = PEMV + \Delta_3$$

$$PEMe = PEMV - \Delta_4$$

$$\Delta_3 = \exp(-0,82368 - 0,089970 PEMV^{0,45} + 2,45679 S_{10-90}^{0,45})$$

$$\Delta_4 = \exp(-1,53181 - 0,012800 PEMV^{0,667} + 3,6467 S_{10-90}^{0,3333})$$

3.2.3 Fator de caracterização de Watson

O fator de caracterização de Watson, K_w , é usado para calcular o calor específico de frações de petróleo, e está baseado no fato de que em um diagrama densidade-ponto de ebulição os hidrocarbonetos de uma mesma família distribuem-se regularmente segundo curvas contínuas (Manual de Dados Técnicos da PETROBRÁS - MDT).

$$K_w = \frac{PEMC^{1/3}}{d_{15,6/15,6}} \quad (3.3)$$

onde:

PEMC= ponto de ebulição médio cúbico, em Rankine, determinado pelo método de Watson-Smith.

$d_{15,6/15,6}$ = densidade da fração, com as massas específicas da água e da fração medidas a 15,6°C

Assim:

$K_w \geq 13$ hidrocarbonetos parafínicos puros

$13 > K_w \geq 12$ hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos altamente substituídos e olefínicos.

$12 > K_w \geq 11$ hidrocarbonetos naftênicos puros, aromáticos medianamente substituídos e diolefínicos.

$11 > K_w \geq 10$ hidrocarbonetos aromáticos ligeiramente substituídos.

$10 > K_w$ hidrocarbonetos aromáticos puros.

3.2.4 Peso molecular médio

Para estimar o peso molecular médio de frações de petróleo estão disponíveis os métodos de Winn, Maxwell, Hirschler, Lee- Kesler, Riazi, API 2B2.1 e API 2B2.3 (Farah, 1985 - API-Data Book). O método de Hirschler é empregado quando não se conhecem dados da curva ASTM; o API 2B2.1 é o método Riazi cujas constantes foram atualizadas em 1986; os demais estão sintetizados na Tabela 3.4, a seguir. Esta Tabela apresenta os resultados obtidos no presente trabalho quando se empregam os diferentes métodos para um mesmo gasóleo, observando-se uma variação entre 394,6 e 447,4 para o peso molecular, correspondendo a 11,8% de diferença entre o maior e o menor valor. Não é possível escolher o peso molecular “mais correto”, pois tratam-se de equações empíricas que calculam valores aproximados para uma mistura que não é

perfeitamente conhecida. Cada método de caracterização foi concebido partindo de um determinada equação para o cálculo de peso molecular.

O método API 2B2.1 (ou Riazi) deve ser usado para o cálculo do índice de refração, assim sendo:

$$PM_R = 20,486 \text{ PEme}^{1,26007} d_{15,6/15,6}^{4,98308} \left[\frac{\exp(1,165 \cdot 10^{-4} \text{ PEme} - 7,78712 d_{15,6/15,6}) + 1,1582 \cdot 10^{-3} \text{ PEme} d_{15,6/15,6}}{1} \right] \quad (3.4)$$

Onde:

PM_R - peso molecular da fração de petróleo calculado pelo método API 2B2.1

$PEme$ - ponto de ebulição mediano da fração, °R

$d_{15,6/15,6}$ = densidade da fração, com as massas específicas da água e da fração medidas a 15,6°C

O método de Winn deve ser usado para o cálculo da percentagem de carbonos que formam o anel aromático da alimentação:

$$PM_w = 5,805 \cdot 10^{-5} \frac{\text{PEme}^{2,3776}}{d_{15,6/15,6}^{0,9371}} \quad (3.5)$$

Sendo:

PM_w - peso molecular calculado pelo método de Winn

$PEme$ - ponto de ebulição mediano

TABELA 3.4: Comparação entre os métodos disponíveis para o cálculo do peso molecular de frações de petróleo

Método	Válido quando PM entre:	Desvios médios	Resultados obtidos para mesmo gasóleo*
Winn	80-600	5%	410,15
Maxwell	75-500	2%	394,64
Lee- Kesler	60-650	Superior a Winn	428,30
API 2B2.1	70-700	3,4% (PM<300) 4,7% (PM>300)	431,94
API 2B2.3	200-800	2,7%	447,37

* Gasóleo com as seguintes características: 18,6 API, T10=398,4°C, T30=445,6°C, T50=506,0°C, T70=550,0°C, T90=619,3°C

3.2.5 Índice de refração

A partir do ponto de ebulição mediano, da densidade e do peso molecular de uma fração de petróleo, pode-se calcular o índice de refração da fração pelo método de Huang (Farah, 1985), que apresenta desvios médios de 1,1% em relação aos valores experimentais, quando o ponto de ebulição mediano estiver entre 36 e 498°C:

$$I = 1,896 \cdot 10^{-3} \text{ PEme}^{1,0848} \left(\frac{\text{PM}}{d_{15,6} / d_{15,6}} \right)^{-0,4439} \quad n = \left(\frac{1 + 2I}{1 - I} \right)^{1/2} \quad (3.6) \text{ e } (3.7)$$

onde:

I= Fator de caracterização de Huang

n= índice de refração a 20°C

PM= peso molecular da fração calculado pelo método API 2B2.1.

PEme= ponto de ebulição da fração calculado pelo método de Watson- Smith, em Rankine.

Além do método de Huang, esta disponível o API 2B5.1, que fornece resultados idênticos aos de Huang (1,522 e 1.519), para o gasóleo com as características indicadas na Tabela 3.4.

3.2.6 Estimativa da viscosidade de frações de petróleo

Para a estimativa da viscosidade de frações de petróleo encontram-se na literatura os métodos ASTM, Groff, Watson, Abbot e Amin- Madox (Farah, 1985). Tais métodos estão resumidos na Tabela 3.5, juntamente com os resultados obtidos no presente trabalho para um mesmo gasóleo e temperatura. Observa-se, nessa tabela, a grande discrepância existente entre os valores previstos para viscosidade e o valor obtido em laboratório, o que indica a necessidade da sua determinação experimental caso a caso.

3.3 PREVISÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS

Para que se possa fazer um balanço de energia no riser, é fundamental o conhecimento dos calores específicos das frações na forma líquida e na forma vaporizada, e do calor latente de vaporização. Além disso, o cálculo do calor latente só pode ser feito quando se conhecem as propriedades pseudo-críticas da fração.

TABELA 3.5: Comparação entre os métodos disponíveis para previsão da viscosidade de frações de petróleo*

MÉTODO	OBSERVAÇÕES	VALOR CALCULADO
ASTM	-Usado para prever a variação da viscosidade de líquidos com a temperatura. -Temperatura máxima permitida: 340 °C -Deve ser usado para fluidos Newtonianos. -Desvio menor que 2% para líquidos puros.	Exige o conhecimento de uma constante que é característica de cada produto
GROFF	-Método gráfico. -Viscosidades de até 2×10^7 .	—
WATSON	-Método gráfico.	400 cS
ABBOT	-Método analítico, baseado em dados experimentais. -Em conjunto com o ASTM permite prever a variação da viscosidade de líquidos com a temperatura. -Erro médio, segundo dados da literatura, em torno de 10%.	188,37 cS
AMIN-MADDOX	-Estimativa da viscosidade de frações líquidas. -Erro médio, segundo dados da literatura, em torno de 30%.	86405,0 cS
	VALOR EXPERIMENTAL	274,1 cS

* Gasóleo com as seguintes características: 18,6 API, T10=398,4°C, T30=445,6°C, T50=506,0°C, T70=550,0°C, T90=619,3°C

3.3.1 Calores específicos

Encontram-se na literatura os métodos de Watson- Fallon e Lee- Kesler para o cálculo de calor específico de frações do petróleo (Farah, 1985). O primeiro método apresenta desvio inferior a 5% com relação aos dados experimentais dos próprios autores e o segundo não foi comparado com resultados experimentais, embora seja termodinamicamente consistente. Watson-Fallon sugerem as seguintes equações:

$$C_{p_l} = \left[(0,355 + 0,128 \cdot 10^{-2} \text{ API}) + (0,503 - 0,117 \cdot 10^{-2} \text{ API}) 10^{-3} T \right] (0,05 K_w + 0,41) \quad (3.8)$$

$$C_{p_v} = (0,045 K_w - 0,233) + (0,440 + 0,0177 K_w) (10^{-3} T) - 0,1530 10^{-6} T^2 \quad (3.9)$$

onde:

C_{p_l} e C_{p_v} - calores específicos do líquido e do vapor, Btu / (lb °F)

T - temperatura, °F

K_w - fator de caracterização de Watson

API - densidade, graus API, calculada por:

$$\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5 \quad (3.10)$$

Para o cálculo de calor específico de frações vaporizadas existem os métodos de Watson, Lee- Kesler e Edmister (Manual de Dados Técnicos da Petrobrás). Como os resultados de Lee- Kesler não foram comparados com dados experimentais e Edmister não apresenta método para o cálculo de calor específico de líquidos, resolveu-se utilizar o trabalho de Watson- Fallon.

3.3.2 Propriedades pseudo-críticas

Quando um líquido puro submetido a pressão atmosférica recebe calor continuamente, atinge a temperatura de ebulição. Essa temperatura permanece constante até que todo líquido esteja vaporizado. Se for feito um incremento na pressão no ponto de ebulição, o composto puro condensará totalmente e não poderá ser vaporizado até que a temperatura se eleve novamente e um novo ponto de ebulição seja alcançado. Se Houver um novo incremento de pressão, haverá nova condensação, e assim sucessivamente até que não será mais possível condensar o vapor. Esse é o chamado ponto crítico e a temperatura e pressão em que isso ocorre são chamadas de críticas. Quando um líquido é vaporizado nas condições do ponto crítico, não há alterações no volume do sistema e não é necessário calor para que ocorra a vaporização. Além disso, a densidade e a composição do vapor são idênticas às do líquido (Nelson, 1958).

Para misturas de composição perfeitamente conhecida foram definidas a temperatura pseudo-crítica e a pressão pseudo-crítica correspondendo, respectivamente, a média molar das temperaturas críticas e das pressões críticas dos componentes da mistura (Edmister, 1988).

Essa definição, no entanto, é de difícil aplicação para o cálculo das propriedades pseudo-críticas de frações de petróleo, pois as mesmas são formadas por um elevado número de componentes. Assim sendo, existem vários métodos empíricos para o cálculo dessas propriedades, dentre eles os métodos de Winn Sim e Daubert, Lee- Kesler e Riazi (Farah, 1985), resumidos no Tabela 3.6, a seguir.

TABELA 3.6: Comparação entre os métodos disponíveis para o cálculo das propriedades pseudo-críticas de frações de petróleo

Winn Sim e Daubert	Lee- Kesler	Riazi
Equações obtidas a partir de gráficos.	Equações obtidas a partir de gráficos construídos para temperaturas superiores a 649°C (1200°F)	Baseado em equações de estado e dados de compostos puros. Recomendado pelo API- Technical Data Book.
Desvio médio para misturas definidas de 1,6% para T_{pc} e 2,8% para P_{pc}	Desvio médio para compostos puros de 1,4% para T_{pc} e 4,0% para P_{pc}	Desvios médios: T_{pc} : 1,3% P_{pc} : 3,1%

Analisando-se a Tabela 3.6, verifica-se que o método de Riazi apresenta os menores desvios médios, além de ser fundamentado teoricamente. São as seguintes as equações de Riazi:

$$P_{pc} = 3,12281 \cdot 10^9 \text{ PEme}^{-2,31225} \left(d_{15,6/15,6} \right)^{2,32201} \quad (3.11)$$

$$T_{pc} = 24,2787 \text{ PEme}^{0,58848} \left(d_{15,6/15,6} \right)^{0,3596} \quad (3.12)$$

$$T_c = 24,2787 T_b^{0,58848} d^{0,3596} \quad (3.13)$$

$$P_c = 3,12281 \cdot 10^9 T_b^{-2,3125} d^{2,3201} \quad (3.14)$$

onde:

P_{pc} - pressão pseudo-crítica em psia

T_{pc} - temperatura pseudo-crítica, °R

PEme - ponto de ebulição mediano, por Watson, °R.

T_c = temperatura crítica, °R

P_c = pressão crítica, psia

T_b = temperatura de ebulição a uma atmosfera, °R

A pressão e a temperatura pseudo-críticas são usadas para calcular a temperatura e a pressão reduzidas das frações de petróleo, sendo essas últimas necessárias para o cálculo do calor sensível que deve ser fornecido a fração na forma líquida até que se atinja o ponto de ebulição médio volumétrico (PEMV).

$$T_r = \frac{T}{T_{pc}} \quad P_r = \frac{P}{P_{pc}} \quad (3.15) \text{ e } (3.16)$$

onde:

T_r = temperatura reduzida

P_r = pressão reduzida

T_{pc} = temperatura pseudo-crítica

P_{pc} = pressão pseudo crítica

3.3.3 Cálculo do calor de vaporização

O calor de vaporização é a forma de calor latente que acompanha a mudança de fase líquido-vapor. Edmister (1988) apresenta duas equações de uso geral que permitem estimar o calor de vaporização para uma mistura de hidrocarbonetos:

$$\Delta H_s^b = T_c 1,093R \left[\frac{1 + \ln P_{br}}{1 - \frac{0,93}{T_{br}}} \right] \quad (3.17)$$

$$\Delta H_2^s = \Delta H_1^s \left(\frac{T_2 - T_c}{T_1 - T_c} \right)^n \quad (3.18)$$

onde:

ΔH_s^b = calor latente de vaporização na temperatura de ebulição, a 1atm

ΔH_2^s = calor latente de vaporização a temperatura T_2 (K)

R = constante dos gases ideais (cal/gmol K)

$P_{br} = 1/P_c$ (em atm)

T_{br} = (temperatura de ebulição a 1atm, em K)/ (temperatura crítica, K)

$n = 0,38$

Para os casos em que $0,6 < (T / T_c) < 1$, tem-se:

$$\frac{\Delta H}{R T_c} = 7,08(1 - T_r)^{0,354} + w 10,95(1 - T_r)^{0,456} \quad (3.19)$$

$$w = \frac{\ln P_{br} - f^{(0)}(T_{br})}{f^{(1)}(T_{br})}, \text{ que deve ser usada quando } T_{br} < 0,8$$

$$w = -7,904 + 0,1352 K_w - 0,007465 K_w^2 + 8,359 T_{br} + \left(\frac{1,408 - 0,01063 K_w}{T_{br}} \right), \text{ para } T_{br} > 0,8$$

$$f^{(0)} = 5,92714 - \frac{6,09648}{T_r} - 1,28862 \ln T_r + 0,16934 T_r^6$$

$$f^{(1)} = 15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \ln T_r + 0,4357 T_r^6$$

$$T_r = T / T_c \quad (3.20)$$

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO GASÓLEO SEGUNDO O MODELO CINÉTICO DE DEZ GRUPOS

A alimentação da Unidade de FCC varia de acordo com o tipo de petróleo que foi admitido pela Refinaria. O modelo a ser construído para o riser deve adaptar-se as condições da alimentação, caracterizando-a segundo as exigências do modelo cinético de Jacob et al.

Para utilizar o modelo de dez grupos é necessário que se conheçam as percentagens em massa dos seguintes pseudo-componentes no gasóleo alimentado:

- moléculas parafínicas pesadas (P_h);
- moléculas naftênicas pesadas (N_h);
- moléculas parafínicas leves (P_l);
- moléculas naftênicas leves (N_l);
- carbonos que formam os anéis aromáticos das moléculas aromáticas pesadas (C_{Ah});
- carbonos que formam os anéis aromáticos das moléculas aromáticas leves (C_{Al});
- moléculas pesadas que estavam originalmente ligadas a anéis aromáticos (A_h);
- moléculas leves que estavam originalmente ligadas a anéis aromáticos (A_l).

A divisão entre leves e pesados é feita a partir da temperatura de ebulição de cada fração. Como a Unidade de FCC é alimentada com o produto de fundo da torre de destilação a vácuo, não existem os componentes chamados de leves na alimentação, como também não existem os componentes dos grupos da gasolina e do coque. Resta, portanto, conhecer as percentagens iniciais dos componentes pesados.

3.4.1 Cálculo das quantidades iniciais dos pseudo-componentes pesados

Passa-se a exemplificar o cálculo dessas quantidades, usando-se uma corrente de 24,56 kg/s de gasóleo com as seguintes características:

- densidade 20/4 (d_{20}) = 0,9390
- viscosidade a 37,8°C = 274 cS
- viscosidade a 50,0°C = 127,1 cS
- percentagem em massa de enxofre = 2,83%
- curva de destilação ASTM D-86: T10=398,4°C, T30°C=445,6°C, T50=475,1°C, T70=511,4°C, T90=577,4°C.

A rotina de cálculo descrita a seguir pressupõe que a alimentação é formada por três pseudo-componentes: uma parafina, um nafteno e um aromático (o uso de pseudo-componentes

para caracterizar frações de petróleo foi sugerido, entre outros, por Hansen e Cooper -1992). Todos os métodos mencionados podem ser encontrados no Manual de Dados Técnicos da Petrobrás, MDT, ou no API- Data Book.

i) Usa-se o método Watson- Smith para o cálculo dos pontos de ebulição médios, obtendo-se:

-ponto de ebulição médio volumétrico, PEMV=481,6°C

-ponto de ebulição mediano, PEME=469,5°C

ii) Calcula-se o peso molecular médio da alimentação pelo método Riazi, PM=435,7kg/kmol

iii) Através do método de Huang, calcula-se o índice de refração da alimentação a 20°C, $n=1,52$

iv) Usando-se o método da densidade para a estimativa de percentagens em massa de carbono e hidrogênio nas moléculas que compõe frações pesadas de petróleo, determina-se:

% H= 9,976

%C=87,194

v) Com o resultado do item *iv* determina-se o número médio de carbonos na alimentação, e o peso molecular de parafinas e naftenos com este número de carbonos:

n° de carbonos= $(0,87194 \times 435,7\text{kg}) / 12 = 31,66$

$PM_p = 445,22$

$PM_n = 443,22$

vi) O procedimento 2B4.1 do API- Data Book permite calcular a fração molar de parafinas (x_p), naftenos (x_n) e aromáticos (x_a) do gasóleo alimentado:

$x_p = 0,486$

$x_n = 0,331$

$x_a = 0,183$

vii) Com os resultados dos itens *v* e *vi*, calcula-se algumas das percentagens em massa necessárias:

$P_h = 100 x_p PM_p / PM = 49,66\%$

$N_h = 100 x_n PM_n / PM = 33,67\%$

$Arom = 100 - 49,66 - 33,67 - 2,83 = 13,84\%$

viii) Determina-se a percentagem de carbonos que formam os anéis aromáticos existentes no pseudo-componente aromático da alimentação através do método NDPM: $\%C_A = 23,33\%$, logo:

$C_{Ah} = 0,2333 \times 13,84 = 3,23\%$

$A_h = 13,84 - 3,23 = 10,61\%$

3.4.2 Caracterização das frações leves

O modelo de dez grupos de Jacob et al prevê a formação de compostos intermediários leves, sendo necessário caracterizar esses compostos quanto ao peso molecular e calor de combustão para que se possa aplicá-lo. A única informação disponível sobre a fração de leves é a faixa de temperaturas em que entram em ebulição: entre 221 e 341,3°C.

Utilizando-se os dados contidos no API Data Book sobre um grande número de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, construíram-se os gráficos que podem ser vistos nas figuras 3.2 a 3.4, as quais mostram a relação existente entre as propriedades físicas dos compostos orgânicos. Observa-se que sendo conhecido o ponto de ebulição, pode-se determinar o número de carbonos que forma a molécula, seu peso molecular e calor de combustão. A partir dessa constatação, construiu-se a Tabela 3.7, onde:

C - número de carbonos

PE - ponto de ebulição em °C

PM - peso molecular em kg/kmol

ΔH^C - calor de combustão em kcal/kg

Os compostos parafínicos que se enquadram na faixa de pontos de ebulição determinada pelo modelo de Jacob contêm entre 13 e 19 carbonos, os naftênicos e os aromáticos entre 12 e 19. Optou-se por trabalhar com um número médio de 16 carbonos por molécula e, conseqüentemente, a fração leve fica determinada e independe do gás-óleo que lhe deu origem. A coluna sombreada da Tabela 3.7 contém alguns dos dados físicos necessários a construção do modelo.

No entanto, Jacob et al separam os hidrocarbonetos aromáticos em dois pseudo-componentes, sendo o primeiro formado apenas pelos anéis aromáticos desprovidos de suas cadeias laterais (C_{al}) e o segundo somente pelas cadeias laterais (A_l). Esses dois pseudo-componentes passam a ser determinados.

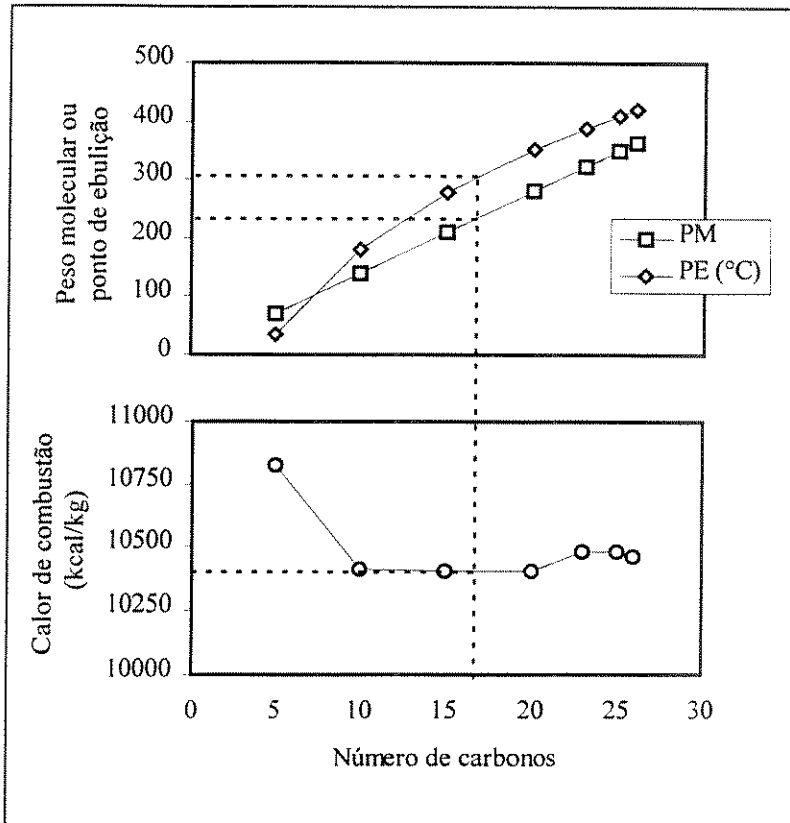


FIGURA 3.2: Relação entre as propriedades físicas dos hidrocarbonetos naftênicos

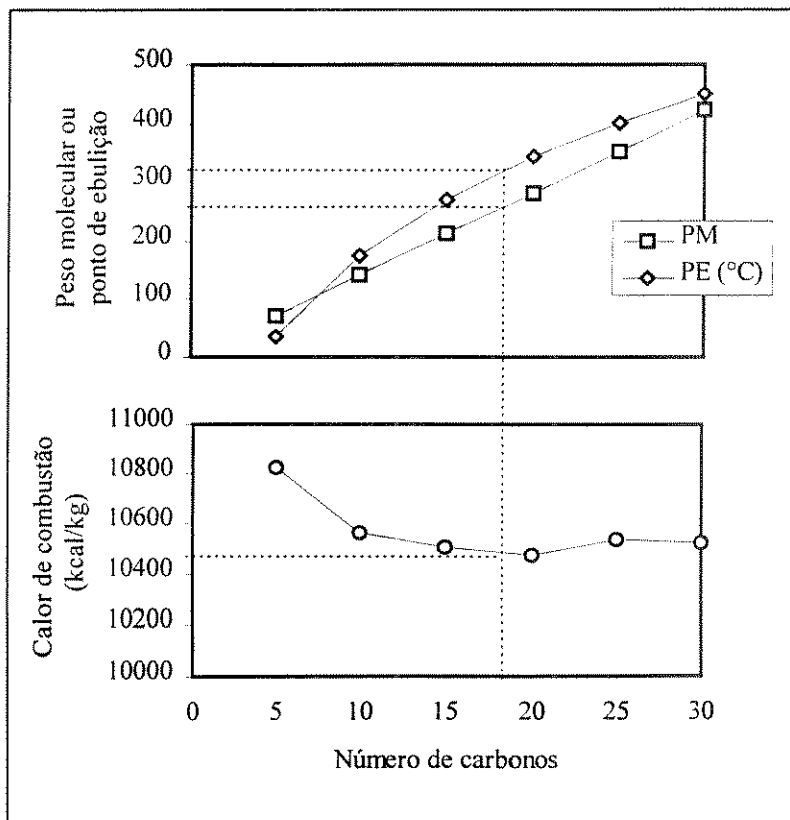


FIGURA 3.3: Relação entre as propriedades físicas dos hidrocarbonetos parafinicos

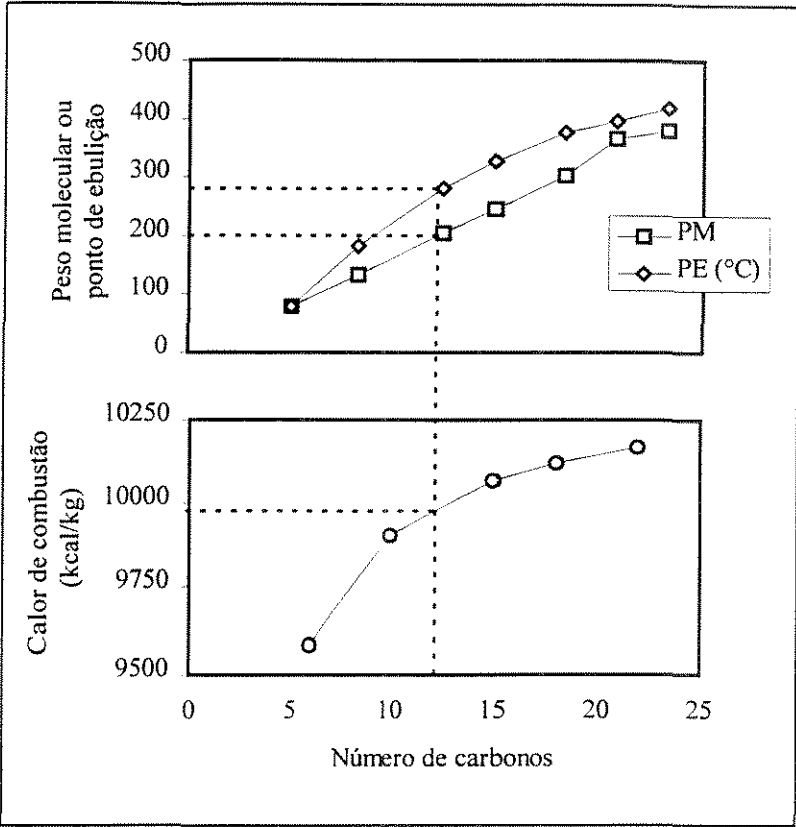
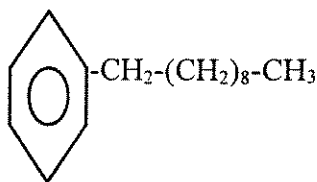


FIGURA 3.4: Relação entre as propriedades físicas dos hidrocarbonetos aromáticos

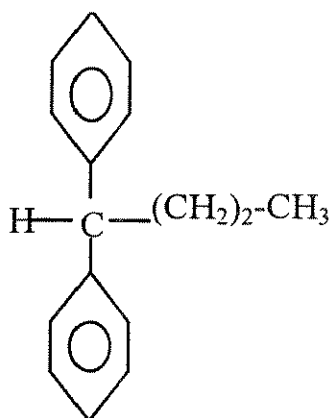
TABELA 3.7: Relação entre as propriedades físicas dos hidrocarbonetos (CB do líquido, 25 °C)

	PARAFINAS	MÍNIMO C=13	MÁXIMO C=19	MÉDIO C=16
PE, °C	$= 1,3467 \cdot 10^{-2}C^3 - 1,1395C^2 + 41,9531C - 146,445$	235,96	331,70	288,25
PM,Kg/Kmol	$= 14,027C + 2,016$	184,36	268,52	226,44
ΔH^c , Kcal/Kg	$= -1,19C + 10543,6$ para (C > 10)	-10528,13	-10520,99	-10524,56
NAFTENOS				
PE, °C	$= 1,9327 \cdot 10^{-2}C^3 - 1,4427C^2 + 47,0509C - 165,889$	244,42	339,83	296,76
PM,Kg/Kmol	$= 14,027C$	168,32	266,50	224,42
ΔH^c , Kcal/Kg	$= +4,677C + 10345,1$ para (C > 10)	-10401,10	-10433,96	-10419,93
AROMÁTICOS				
PE, °C	$= 5,7784 \cdot 10^{-3}C^3 - 0,8376C^2 + 38,0719C - 119,503$	246,57	341,12	298,89
PM,Kg/Kmol	$= -1,4995 \cdot 10^{-2}C^3 + 0,7449C^2 + 3,3290C + 36,7508$	172,97	266,06	219,29
ΔH^c , Kcal/Kg	$= 0,1927C^3 - 10,7729C^2 + 212,307C + 8660,34$	-10023,07	-10126,88	-10088,69

Duas moléculas aromáticas de 16 carbonos podem representar o aromático leve do modelo de Jacob et al, o normal decilbenzeno ($C_{16}H_{26}$) e o 1,1 difenilbutano ($C_{16}H_{18}$):



(A)



(B)

Se fosse escolhido o composto (A), o pseudo-componente formado apenas por anéis aromáticos desprovidos de cadeia lateral teria somente um anel; sendo escolhido o (B), dois anéis. O método NDPM permite o cálculo da percentagem de carbonos que formam o anel de uma molécula aromática imaginária representativa da fração leve. Passa-se a aplica-lo.

i) Considera-se o ponto de ebulição mediano da fração e o ponto de ebulição dos compostos aromáticos de 16 carbonos (Tabela 3.7): 298, 9°C.

ii) O peso molecular da fração também é tomado como o peso molecular dos compostos aromáticos de 16 carbonos: 219,3.

iii) Com o ponto de ebulição e o peso molecular, determina-se a densidade a 15°C através do nomograma de Winn (MDT- Manual de Dados Técnicos da Petrobrás): 0,945.

iv) Calcula-se o índice de refração pelo método de Huang (MDT): 1,539.

v) Aplica-se o método NDPM, obtendo-se a percentagem de carbonos que formam o anel e o número de anéis aromáticos que formam a molécula aromática típica, 45,4% e 1,259.

vi) Como 16 é o número médio de carbonos da fração, 7,3 carbonos formam o anel e 8,7 a cadeia lateral. Sendo C_{AI} um pseudo-componente formado apenas por anéis aromáticos desprovidos de cadeia lateral, terá peso molecular aproximado de 98,2 kg/kmol, assim calculado:

- 1,259 anéis x 78 kg/kmol (peso molecular de um anel aromático - C_6H_6) .

vii) As cadeias laterais dos anéis aromáticos leves formam um pseudo-componente com peso molecular aproximado de 121,1 kg/kmol, valor necessário para que se alcance o peso molecular total do grupo dos aromáticos, 219,3 kg/kmol. Conhecendo-se o número de carbonos desses

pseudo-componentes, determina-se seu calor de combustão através da Tabela 3.7. Tais propriedades ficam assim sumarizadas:

$$C_{Al} \begin{cases} PM = 98,2 \text{ Kg} / \text{Kmol} \\ \Delta H_{CAI}^C = -9714,68 \text{ Kcal} / \text{Kg} \end{cases}$$

$$A_I \begin{cases} PM = 121,1 \text{ Kg} / \text{Kmol} \\ \Delta H_{AI}^C = -9815,98 \text{ Kcal} / \text{Kg} \end{cases}$$

3.5 CÁLCULO DOS CALORES DAS REAÇÕES DO MODELO CINÉTICO DE DEZ GRUPOS

Para que se possa construir um modelo para o riser, um reator adiabático, é necessário conhecer o calor total absorvido pelas reações de craqueamento a cada incremento do comprimento do reator. O cálculo desse calor deve ser coerente com o modelo de Jacob et al, que prevê cinco tipos de reação, os quais passam a ser discutidos individualmente.

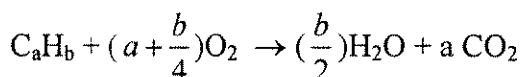
a) Componentes pesados formando leves (04 reações)

Segundo o modelo de dez grupos, um componente pesado formará γ componentes leves, sendo:

$$\gamma = \frac{\text{peso molecular do componente pesado}}{\text{peso molecular do componente leve}}, \quad (3.21)$$

o que para as parafinas significa $P_h \rightarrow \gamma P_l$.

O calor da reação de craqueamento será calculado a partir do calor de combustão dos compostos individuais, sendo a reação de combustão de hidrocarbonetos dada por:

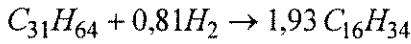


cuja entalpia pode ser calculado através da equação recomendada pelo API Data Book.

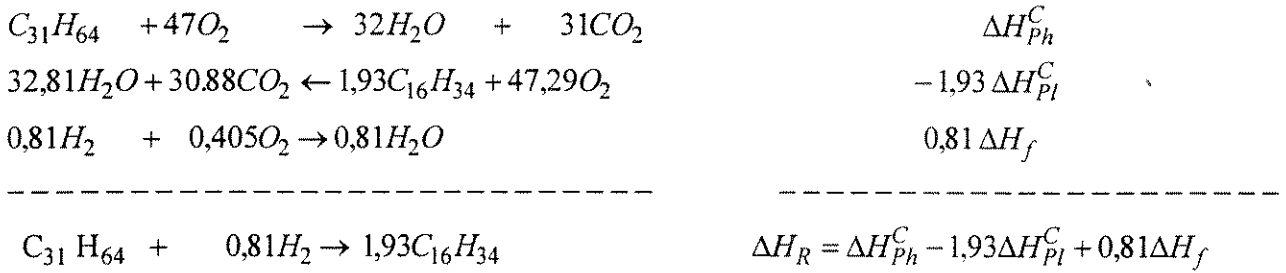
A seguir será discutido o método para cálculo do calor de reação empregado nesse trabalho, usando-se uma parafina pesada, $C_{31}H_{64}$, como exemplo.



Observa-se que o coeficiente estequiométrico γ fecha, com suficiente precisão, o balanço de carbonos, mas faltam 0,81 moles de H_2 do lado esquerdo. Desta modo a reação será:



Então:

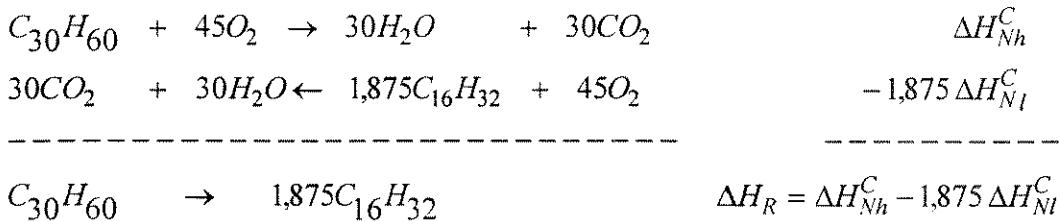


Generalizando, se a parafina leve for representada por C_cH_d :

$$\Delta H_{Ph \rightarrow Pl} = \Delta H_{Ph}^C - \gamma \Delta H_{Pl}^C + h \Delta H_f \begin{cases} \gamma = PM_{Ph} / PM_{Pl} \\ h = (\gamma d - b) / 2 \end{cases}$$

(3.22)

O mesmo tratamento pode ser dado as moléculas naftênicas pesadas:



que generalizado será:

$$\Delta H_{Nh \rightarrow Nl} = \Delta H_{Nh}^C - \gamma \Delta H_{Nl}^C \quad \gamma = PM_{Nh} / PM_{Nl}$$

(3.23)

Para se estimar o calor da reação de craqueamento dos anéis aromáticos pesados desprovidos de cadeia lateral (C_{Ah}) é necessário que se use uma molécula representativa para este pseudo-componente. Assumiu-se a estrutura da figura 3.5.

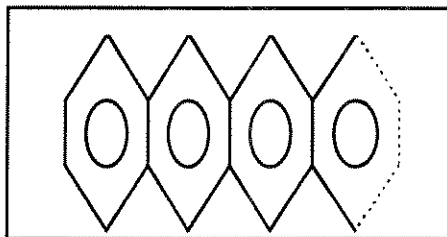
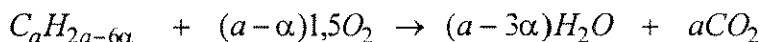
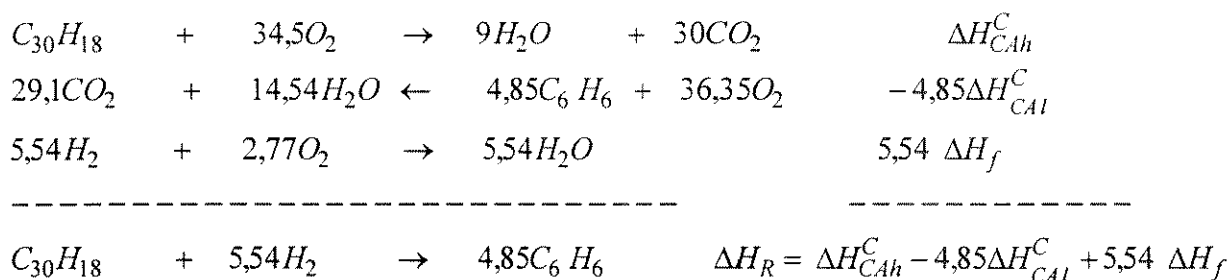


Figura 3.5: Molécula representativa do pseudo-componente C_{ah}

A fórmula geral para este tipo de composto é $C_a H_{2a-6\alpha}$, onde α representa o número de anéis aromáticos que compõem a molécula. Desta maneira, a reação de combustão será:



Como ocorreu com as parafinas, respeitando-se a definição de γ , será necessário “acertar” a reação de craqueamento com a adição de hidrogênio. Por exemplo:



Generalizando, se o composto leve for representado por $C_d H_{2d-\beta}$:

$$\Delta H_{CAh \rightarrow CAI} = \Delta H_{CAh}^C - \gamma \Delta H_{CAI}^C + h\Delta H_f \begin{cases} \gamma = PM_{CAh} / PM_{CAI} \\ h = \gamma (d - 3\beta) - (a - 3\alpha) \end{cases} \quad (3.24)$$

A única informação disponível sobre o pseudo-componente pesado formado pelas cadeias laterais dos anéis aromáticos é o seu peso molecular, pois tal composto é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos que estavam originalmente ligados a anéis aromáticos.

Para que parafinas e naftenos sejam classificados como pesados é necessário que suas cadeias sejam formadas por mais de 20 carbonos. Admitindo-se que seja possível extrapolar os gráficos apresentados nas figuras 3.2 e 3.3 e sabendo-se que uma reta representa o calor de combustão em função do número de carbonos para esses hidrocarbonetos, a seguinte solução pode ser adequada ao problema:

-calcula-se o número de carbonos (n) que teriam uma parafina e um nafteno com peso molecular idêntico ao do pseudo-componente;

-calcula-se o calor de combustão desses compostos;

-toma-se um valor médio, chamado ΔH_{Ah}^C .

Então:

$$\Delta H_{Ah \rightarrow Al} = \Delta H_{Ah}^C - \gamma \Delta H_{Al}^C \quad (3.25)$$

b) Componentes pesados e leves formando gasolina (06 reações)

Gasolina, neste caso, é um pseudo-componente que possui mais de cinco carbonos e destila abaixo de 221°C constituído, geralmente, por parafinas, olefinas e aromáticos (Hobson e Pohl, 1975).

O número de carbonos estabelecido como mínimo para os pseudo-componentes leves é 13 e, portanto, os compostos que formam a gasolina se situam entre 5 e 13 carbonos. Tomando-se os compostos de 8 carbonos como representativos desse grupo, construiu-se a Tabela 3.8.

TABELA 3.8: Características dos principais compostos integrantes do grupo da gasolina (calor de combustão do líquido a 25 °C)

TIPO DE COMPOSTO (8 CARBONOS)	PESO MOLECULAR (kg/kmol)	FAIXA DE EBULIÇÃO (°C)	CALOR DE COMBUSTÃO (kcal/kg)
PARAFINAS	114,23	99,24 - 125,67	10585 - 12477
OLEFINAS	112,21	101,44 - 125,64	10515 - 10625
AROMÁTICOS	106,17	136,18 - 144,43	9745 - 9774

A análise da Tabela 3.8 permitiu arbitrar os seguintes valores como representativos do grupo da gasolina:

- peso molecular 111 kg/kmol;
- calor de combustão 10600 kcal/kg.

Em consequência do anteriormente exposto, ficam assim estabelecidos os calores das reações que formam gasolina:

$$\Delta H_{Ph \rightarrow G} = \Delta H_{Ph}^C - \gamma \Delta H_G^C \quad \gamma = PM_{Ph} / PM_G \quad (3.26)$$

$$\Delta H_{Nh \rightarrow G} = \Delta H_{Nh}^C - \gamma \Delta H_G^C \quad \gamma = PM_{Nh} / PM_G \quad (3.27)$$

$$\Delta H_{Ah \rightarrow G} = \Delta H_{Ah}^C - \gamma \Delta H_G^C \quad \gamma = PM_{Ah} / PM_G \quad (3.28)$$

$$\Delta H_{Pl \rightarrow G} = \Delta H_{Pl}^C - \gamma \Delta H_G^C \quad \gamma = PM_{Pl} / PM_G \quad (3.29)$$

$$\Delta H_{NI \rightarrow G} = \Delta H_{NI}^C - \gamma \Delta H_G^C \quad \gamma = PM_{NI} / PM_G \quad (3.30)$$

$$\Delta H_{Al \rightarrow G} = \Delta H_{Al}^C - \gamma \Delta H_G^C \quad \gamma = PM_{Al} / PM_G \quad (3.31)$$

c) Componentes pesados e leves formando coque (08 reações)

O pseudo-componente “C” engloba gases com número de carbonos variando entre 1 e 4, H₂, H₂S e coque. O coque é um depósito carbonoso com conteúdo de hidrogênio variando entre 5 e 10% em peso, sendo a composição exata dependente do gasóleo alimentado (Ford et al, 1977). Tais depósitos correspondem a, aproximadamente, 7,0% em massa da corrente efluente do conversor e a 25% em massa do lump “C”. A exemplo de Lasa et al (1981), será usada a proporção CH_{0,7}, o que implica um peso molecular de 12,72kg/kmol para esse composto e calor de combustão a 25°C de -9001 kcal/kg. A Tabela 3.9 mostra as propriedades dos componentes desse grupo e a média ponderada do seu calor de combustão e peso molecular.

O calor das reações que formam coque ficará definido da mesma forma que os calores das reações que formam gasolina, ou seja:

$$\Delta H_{Ph \rightarrow C} = \Delta H_{Ph}^C - \gamma \Delta H_C^C \quad \gamma = PM_{Ph} / PM_C \quad (3.32)$$

$$\Delta H_{Nh \rightarrow C} = \Delta H_{Nh}^C - \gamma \Delta H_C^C \quad \gamma = PM_{Nh} / PM_C \quad (3.33)$$

$$\Delta H_{Ah \rightarrow C} = \Delta H_{Ah}^C - \gamma \Delta H_C^C \quad \gamma = PM_{Ah} / PM_C \quad (3.34)$$

$$\Delta H_{CAh \rightarrow C} = \Delta H_{CAh}^C - \gamma \Delta H_C^C \quad \gamma = PM_{CAh} / PM_C \quad (3.35)$$

$$\Delta H_{PI \rightarrow C} = \Delta H_{PI}^C - \gamma \Delta H_C^C \quad \gamma = PM_{PI} / PM_C \quad (3.36)$$

$$\Delta H_{NI \rightarrow C} = \Delta H_{NI}^C - \gamma \Delta H_C^C \quad \gamma = PM_{NI} / PM_C \quad (3.37)$$

$$\Delta H_{AI \rightarrow C} = \Delta H_{AI}^C - \gamma \Delta H_C^C \quad \gamma = PM_{AI} / PM_C \quad (3.38)$$

$$\Delta H_{CAI \rightarrow C} = \Delta H_{CAI}^C - \gamma \Delta H_C^C \quad \gamma = PM_{CAI} / PM_C \quad (3.39)$$

TABELA 3.9: Composição média do lump "C", (calor de combustão do líquido ou sólido a 25 °C)

COMPONENTE	PESO MOLECULAR (kg/kmol)	CALOR DE COMBUSTÃO (kcal/kg)	% PESO NA CORRENTE EFLUENTE
H ₂	2,02	28592,06	0,21
H ₂ S	34,08	4324,72	1,38
METANO	16,04	11944,24	1,11
ETENO	28,05	11266,50	0,65
ETANO	30,07	11347,05	1,03
PROPENO	42,08	10929,86	4,50
PROPANO	44,10	11064,85	2,02
BUTANOS	58,12	10901,00	5,16
BUTENOS	56,11	10778,89	5,45
COQUE	12,72	9001	7,00
MÉDIA PONDERADA	38.15	10304,07	TOTAL: 28,51%

d) Gasolina formando coque (uma reação)

Em decorrência do anteriormente exposto, o calor desta reação fica estabelecido:

$$\Delta H_{G \rightarrow C} = \Delta H_G^C - \gamma \Delta H_C^C \quad \begin{cases} \gamma = 2,91 \\ \Delta H_C^C = -10304,07 \text{ kcal / kg} \\ \Delta H_G^C = -10600 \text{ kcal / kg} \\ \Delta H_{G \rightarrow C} = +294,4 \text{ kcal / kg} \end{cases} \quad (3.40)$$

e) Cadeias pesadas originalmente laterais a anéis aromáticos craqueando para formar anéis aromáticos sem cadeia lateral pertencentes a fração leve (01 reação)

O calor desta reação será calculado por:

$$\Delta H_{Ah \rightarrow CAI} = \Delta H_{Ah}^C - \gamma \Delta H_{CAI}^C \quad \gamma = PM_{Ah} / PM_{CAI} \quad (3.41)$$

Apresenta-se na Tabela 3.10, a seguir, as entalpias encontradas para as diversas reações. Tais entalpias são válidas para o gasóleo cujas características estão indicadas na própria tabela. Só é possível comparar os resultados obtidos no presente trabalho com os valores usados por Arbel et al (1995), pois não foi encontrada outra bibliografia que apresente valores para os calores de reação.

TABELA 3.10: Entalpia das reações que compõe o modelo de dez grupos. *

Reação	Entalpia calculada para pseudo-componentes, kcal / (kg de reagente)	Valores usados por Arbel et al (1995)
$P_h \rightarrow P_l$	18,40	13,88
$N_h \rightarrow N_l$	66,70	"
$C_{Ah} \rightarrow C_{Al}$	1568,12	"
$A_h \rightarrow A_l$	23,36	"
$A_h \rightarrow C_{Al}$	32,25	"
$P_h \rightarrow G$	297,57	36,09
$N_h \rightarrow G$	246,95	"
$A_h \rightarrow G$	237,56	"
$P_l \rightarrow G$	75,36	22,21
$N_l \rightarrow G$	180,25	"
$A_l \rightarrow G$	214,20	"
$P_h \rightarrow C$	444,62	124,92
$N_h \rightarrow C$	394,00	"
$A_h \rightarrow C$	384,61	"
$A_l \rightarrow C$	361,25	111,04
$C_{Al} \rightarrow C$	352,36	"
$C_{Ah} \rightarrow C$	58,11	"
$G \rightarrow C$	294,4	88,83

*Valores calculados para gasóleo com as seguintes características:
18,6 API, T10=398,4°C, T30=445,6°C, T50=506,0°C, T70=550,0°C,
T90=619,3°C

3.6 COMENTÁRIOS FINAIS

O conjunto de equações apresentado neste capítulo permite calcular, uma vez conhecidas a densidade, a viscosidade, a curva ASTM e a percentagem mássica de enxofre, a concentração aproximada dos principais grupos de hidrocarbonetos presentes no gasóleo e suas propriedades termodinâmicas, além dos calores das reações que compõe o modelo de dez grupos. Desta maneira, já é possível estudar os fenômenos que ocorrem no interior do riser. É desse assunto que trata o próximo capítulo do presente trabalho.

4.1 INTRODUÇÃO

O riser é um reator tubular vertical, cuja alimentação é composta por gasóleo líquido, catalisador sólido e água. O gasóleo é admitido na base do reator, onde é vaporizado através de mistura com o catalisador quente oriundo do regenerador. Imediatamente após a vaporização inicia-se a reação. Assim, nos primeiros metros do reator, coexistem gasóleo na forma líquida e na forma gasosa, água líquida e vaporizada, catalisador sólido e os produtos gasosos da reação.

A vaporização do gasóleo causa uma aceleração da mistura e um aumento da fração de volume do reator ocupada pelos gases. Deste modo, a concentração de catalisador diminui com a altura do reator até, aproximadamente, 1/3 do comprimento total. A partir de então, mantém-se constante (Viitanen, 1993) ou volta a crescer (Martin et al, 1992; Martin, 1992). A mistura reacional percorre o riser por aproximadamente 2,4s.

A modelagem de um sistema dessa complexidade, uma vez tendo sido caracterizada a alimentação e estabelecida a cinética das reações envolvidas, não pode ser realizada sem a perfeita compreensão do escoamento gás-sólido ascendente. Assim sendo, antes da revisão dos modelos para o riser existentes na literatura, nas próximas duas seções apresentam-se os trabalhos dedicados a hidrodinâmica desse tipo de escoamento.

4.2 REGIMES DE FLUIDIZAÇÃO

Se partículas sólidas de pequeno diâmetro forem colocadas sobre uma tela perfurada dentro de um cilindro vertical aberto, através do qual se faz passar um gás no sentido ascendente com velocidade suficientemente baixa, o sólido permanece em repouso e o gás flui através do espaço intersticial entre as partículas. Esse é o regime denominado *leito fixo*.

Aumentando-se gradualmente a velocidade do gás, a força de arraste exercida sobre as partículas também cresce até que, em um determinado momento, iguala a força exercida pelo campo gravitacional. Nesse momento o gás suspende as partículas e o leito possui a aparência de um líquido. Diz-se, então, que o leito é *fluidizado*. A velocidade do gás nesse ponto é chamada velocidade mínima de fluidização (u_{mf}).

Aumentando-se a velocidade superficial até atingir um valor chamado velocidade mínima de bolhas (u_{mb}), observa-se a formação de bolhas de gás que atravessam o leito e explodem na superfície. Estabeleceu-se, então, o regime conhecido por *leito fluidizado borbulhante*. Existem sistemas para os quais as velocidades mínima de fluidização e mínima de bolhas coincidem (Yates, 1983; Yerushalmi, 1986).

Suponha-se agora (Rhodes, 1989), que o mesmo cilindro vertical aberto e vazio comece a receber um fluxo contínuo de sólidos acima da tela perfurada e que não há mecanismo que possibilite o retorno dos sólidos ao leito. Inicialmente as partículas irão preencher o espaço vazio acima da tela e, ao atingirem o topo do tubo, passarão a transbordar para fora na mesma taxa com que são alimentadas. Nesse momento começa-se a alimentação de gás com velocidade crescente. Os sólidos irão fluidizar quando a velocidade de escorregamento (u_{sl}) atingir a mínima de fluidização (ignorando-se o atrito dos sólidos com as paredes), formando-se um leito cuja superfície coincide com o topo do tubo; os sólidos excedentes transbordam.

Como a velocidade do gás continua a aumentar, aparecem as bolhas e um pequeno arraste de sólidos para a região acima da superfície do leito. As bolhas vão se tornando cada vez maiores e a agitação no leito mais intensa, acompanhada por grande oscilação de pressão, até que o leito recupera, gradualmente, a homogeneidade. Nessa condição, o denominado *leito fluidizado turbulento* não apresenta grandes bolhas ou vazios, ainda existe uma superfície e há grande arraste de partículas pelo gás (Yerushalmi, 1986; Grace, 1990).

Ainda aumentando a velocidade do gás, verifica-se que a superfície do leito não mais coincide com o topo do tubo, estando abaixo do mesmo e continuando a baixar conforme a velocidade do gás vai aumentando. Acima da superfície do leito há um fluxo contínuo de gás e

sólidos. Nessa situação é necessário definir a superfície do leito como a interface entre as regiões de transporte em fase densa e transporte em fase diluída, pois as mesmas coexistem. A altura da interface depende somente da velocidade do gás (Rhodes, 1989).

A velocidade do gás atingirá a chamada velocidade de transporte, a partir da qual as partículas alimentadas na base serão simplesmente arrastadas através do tubo. Não existe qualquer interface, ao contrário, observa-se um contínuo e gradual decréscimo na concentração de partículas ao longo do tubo. O volume de sólidos nesse sistema, denominado *leito fluidizado rápido*, varia entre 2 e 15% e depende não somente da velocidade do gás, mas também do fluxo de sólidos (Yerushalmi, 1986; Grace, 1990).

Os reatores de *leito transportado* diferenciam-se do leito fluidizado rápido pela menor concentração de sólidos (1 a 5% em volume) e por apresentarem fluxo quase totalmente desenvolvido (Grace, 1990).

O comportamento de um leito de partículas sólidas pode não coincidir com o descrito anteriormente, dependendo da relação entre o diâmetro médio das partículas e sua densidade. Por isso é usual classificá-las com o uso do diagrama de Geldart, (Geldart, 1986), como :

-*Grupo A*: pós com diâmetro entre 30 e 150 μ e massa específica menor que 1500 kg/m³. Em leitos constituídos por estas partículas, um aumento da velocidade do gás é acompanhado por um crescimento da queda de pressão causada pelo leito até que se alcance a velocidade mínima de bolhas. A partir de então a queda de pressão se mantém constante. Para essas partículas, a velocidade mínima de bolhas será sempre superior a velocidade mínima de fluidização. Apresentam aumento da fração de vazios da fase emulsão com o crescimento da velocidade do gás. A este grupo pertencem os catalisadores empregados nas unidades FCC.

-*Grupo B*: partículas com diâmetro entre 150 e 500 μ e massa específica entre 1500 e 4000 kg/m³. Um leito formado com essas partículas apresenta comportamento semelhante ao do grupo A, mas começa a formar bolhas assim que a velocidade do gás ultrapassa a mínima de fluidização ($u_{mf} = u_{mb}$) e a fração de vazios da fase emulsão se mantém aproximadamente constante ao longo do leito.

-*Grupo C*: Pós com diâmetro inferior a 30 μ e que apresentam coalizão.

-*Grupo D*: materiais com diâmetro muito elevado e muito densos.

Muitos autores (Yerushalmi e Avidan, 1985; Yerushalmi, 1986; Squires et al, 1985; Rhodes, 1989), procuraram caracterizar os diferentes regimes de fluidização. Em trabalho mais recente, Hiram e Takeuchi (1992) publicaram um diagrama para partículas Geldart A,

construído a partir de resultados experimentais e dados de bibliografia, que separa os regimes de fluxo em cinco categorias através de linhas qualitativas de transição. Tais linhas descrevem a relação entre a velocidade do gás e a taxa de circulação do sólido e podem ser vistas na Figura 4.1.

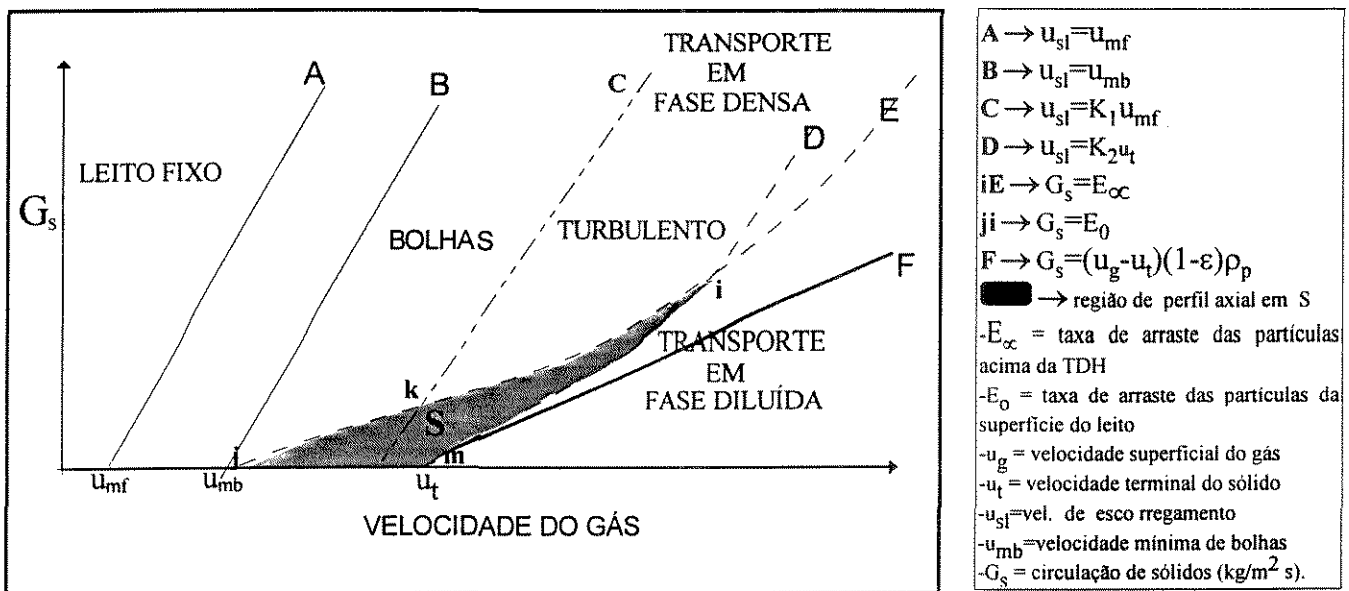


FIGURA 4.1: Diagrama conceitual dos sistemas de fluxo de um riser em um leito fluidizado circulante

(Adaptado de Hiram et al, 1992)

Os autores observaram que quando a velocidade média de escorregamento do sólido aumenta até atingir a velocidade mínima de bolhas (u_{mb}) ocorre erupção de bolhas na superfície do leito. Se a taxa de circulação de sólidos (G_s) for menor que a taxa de arraste das partículas da superfície do leito (E_0) existirá um freeboard, caso contrário, haverá crescimento do leito até o topo do riser.

Nesse diagrama a linha j-k, que representa a variação da taxa de arraste das partículas da superfície do leito (E_0) com a velocidade superficial do gás (v_g), separa os leitos borbulhantes com concentração uniforme de sólidos daqueles que apresentam distribuição em forma de S. Uma fronteira similar pode ser obtida para leito turbulento, mas não há relação explícita na literatura para a variação de E_0 com u_g para este tipo de leito e, portanto, a linha k-i é pontilhada.

Quando, no leito turbulento, a taxa de circulação de sólidos (G_s) é menor que a taxa de arraste das partículas acima de TDH (E_∞), a concentração axial de sólidos é uniforme. A linha

m-i separa esses leitos daqueles com concentração axial em S. Na região sombreada estão os valores de G_s e u_g para os quais haverá distribuição em S.

O regime de bolhas pode ser separado do turbulento pela linha C e o turbulento separado do próximo regime através da linha D.

Extrapolando a linha k-i, através do uso de relações desenvolvidas para a saturação da capacidade de carregamento do gás, obtêm-se a linha i-E que separa os regimes de transporte em fase densa e diluída. A linha i-E não oferece uma separação clara entre os regimes de fase densa e fase diluída totalmente desenvolvido devido a existência de sólidos descendentes junto a parede do riser no transporte diluído, mesmo para concentrações de sólidos muito baixas (fração de vazios maior que 0,99).

A separação entre regimes de fase diluída e regimes totalmente desenvolvidos será dada, possivelmente, pela linha m-F que expressa a situação na qual a velocidade de escorregamento do sólido é igual a velocidade terminal ($u_{sl} = u_t$). A linha m-i é aceita como a separação entre os regimes de transporte em fase diluída e turbulento, incluindo regimes de transporte diluído totalmente desenvolvidos. A velocidade do gás no ponto i, presumivelmente, corresponde a velocidade de transporte.

Os reatores tubulares de craqueamento catalítico operam com partículas do grupo A, velocidades aproximadas de gás entre 6m/s na base e 19m/s no topo. A fração de vazios cresce de 0,95 na base até 0,998 no topo (dados do presente trabalho). A velocidade mínima de fluidização para catalisadores com 930 kg/m^3 e diâmetro médio de 57μ é de 0,002m/s, a velocidade mínima de bolhas é de 0,0083m/s e a velocidade terminal 0,09m/s (dados de Hirama e Tkeuchi, 1992). Assim sendo, pelo diagrama da Figura 4.1, o riser opera na região de transporte em fase diluída.

Estão disponíveis na literatura inúmeros trabalhos experimentais desenvolvidos com o objetivo de caracterizar o escoamento gás-sólido vertical ascendente. Na próxima seção faz-se uma revisão destes trabalhos.

4.3 HIDRODINÂMICA DO ESCOAMENTO GÁS-SÓLIDO VERTICAL ASCENDENTE

Os trabalhos encontrados na literatura procuram descrever o comportamento axial e radial dos sólidos e do gás. Tais características passam a ser descritas.

4.3.1 Comportamento axial dos sólidos

Muitos autores verificaram experimentalmente a variação da concentração de sólidos no sentido axial em transportadores verticais com fluxo ascendente. A grande maioria desses trabalhos, no entanto, foi realizada com velocidades de gás abaixo das velocidades usuais na base dos reatores industriais. Foram encontrados dados experimentais para reatores industriais apenas nos trabalhos de Martin et al (1992a e 1992b) e Viitanen (1993). Na Tabela 4.1 encontra-se uma sinopse da bibliografia consultada.

Martin et al (1992a) constataram que após um decréscimo inicial de concentração devido aos efeitos da aceleração, ocorre um aumento de densidade a alguns metros da saída do reator. Este comportamento é ocasionado pela configuração geométrica da saída do reator, em forma de "T", gerando um fluxo descendente de sólidos. Quando os sólidos colidem com a parte superior do T formam-se, provavelmente, clusters de grande tamanho que caem até serem incorporados novamente ao fluxo ascendente. Coerentemente, a fração de vazios aumenta na primeira terça parte do riser devido a aceleração do gás e do sólido e decresce na segunda metade do reator. A concentração de sólidos dobra nos últimos 8m do reator industrial (26m de altura total), mesmo o gás continuando a acelerar devido aos efeitos de craqueamento. Deste modo o fluxo nunca estará totalmente desenvolvido.

Quando, em um sistema como o riser, a taxa de circulação de sólidos é superior a capacidade de arraste do gás, forma-se uma fase densa na parte inferior do reator. Os mesmos autores (sup. cit.) verificaram que a relação (catalisador / óleo) deve ser superior a 25 para que isto aconteça. Como na indústria petroquímica esta relação oscila entre 4 e 15, concluíram que o riser trabalha em condições diluídas.

Medidas de dispersão axial de sólidos mostraram que o fluxo de sólido está próximo de plug flow. A velocidade de escorregamento é da ordem de 3m/s. O backmix é maior do que para o gás.

TABELA 4.1: Sinopse da Bibliografia Consultada

REFERÊNCIA	Bader (1988)	Rhodes (1988)	Hartge (1988)	Li (1988)	Arena (1988)	
DIÂMETRO DO TUBO	0,305	0,152	0,40	0,09	0,041	0,120
ALTURA DO TUBO (m)	12,0	5,34	8,4		6,40	5,75
DIAM. MED. PART. (μ)	76	64	85	54	70	70
MASSA ESP. (kg/m^3)	1714,0	1800,0	1500,0	929,5	1700,0	1700,0
VEL. SUP. GÁS (m/s)	3,7 a 6,1	2,8 a 3,95	1,2 a 5,4	1,52 a 2,60	2,5 a 5,0	2,5 a 5,0
PERFIL RADIAL DE VELOCIDADE PARA OS SÓLIDOS	Parabólico no annulus com velocidade negativa.	Parabólico no annulus com velocidade negativa	Parabólico no annulus c/ velocidade negativa.	_____	_____	_____
FLUXO DE SÓLIDOS (kg/s.m^2)	98 a 195	42 a 63	7 a 70	14,3 a 192,7	5,0 a 255	5,0 a 109,0
COEFICIENTE DE DISPERSÃO RADIAL DE GÁS (m^2/s)	médio: 0,00387	_____	_____	_____	_____	_____
VAZIOS / OBSERVAÇÕES	perfil radial parabólico, $\varepsilon=0,97$ (centro) $\varepsilon=0,73$ (anel)	_____	_____	Existem 03 regiões e um ponto de inflexão no perfil axial	Existem 03 regiões e um ponto de inflexão no perfil axial..	densa: $\varepsilon=0,75$ diluída: $\varepsilon=-0,95$

REFERÊNCIA	Dry (1987)	Rhodes (1990)	Rhodes (1992a)	Rhodes (1992b)	Martin et al (1992a e 1992b)
DIÂMETRO DO TUBO	0,09	0,15	0,15 e 0,30	0,032 e 0,4	0,19 e 0,94 (lab)
ALTURA DO TUBO (m)	7,20	5,34			11,7 e 26,0 (ind)
DIAM. MED. PART. (μ)	71	64	74,9	32 a 120	62
MASSA ESP. (kg/m^3)	1370	1800	2456	1000-500	1560
VEL. SUP. GÁS (m/s)	6,0- 9,0	2,76 e 3,96	3,0 a 5,0	1,4 a 15,3	3,8 a 6,0 (lab) max=11,5 (ind)
PERFIL RADIAL DE VELOCIDADE PARA OS SÓLIDOS	Menor espessura do annulus na parte superior	Parabólico, annulus com vel. negativa. Transferência de massa corus-annulus. Annulus ocupa 15% do diâmetro.	confirmou a a presença de perfis similares p/ fluxo de solido acima de determinado valor	_____	
FLUXO DE SÓLIDOS (kg/s.m^2)	85,0-48,0	42,0 e 63,0	2,0 a 111,0	6,60 a 207,0	114 a 308 (lab) 298 e 325 (ind)
DISPERSÃO RADIAL DE GÁS (m^2/s)	_____	_____	_____	_____	0,0023 a 0,0024 (lab)
VAZIOS / OBSERVAÇÕES	segregação axial no corus	_____	_____	_____	

4.3.2 Comportamento radial dos sólidos

Rhodes (1988) mediu as variações radiais e axiais do fluxo de sólidos em um reator operando com velocidades superficiais de gás de 4m/s. Detectou perfil parabólico para o fluxo radial de sólidos com velocidade negativa junto a parede, estabelecendo comportamento diferenciado para centro e anel. Neste mesmo ano Bolton (1988), trabalhando com baixas (2,5m/s) velocidades superficiais de gás, observou transferência de massa turbulenta entre centro e anel, sendo a recirculação interna das partículas muitas vezes maior que a taxa de alimentação de sólidos. Também Horio (1988) registrou uma circulação interna de sólidos tão forte quanto a externa para esta faixa de velocidade. A estrutura centro- anel, ou *corus-annulus*, também foi detectada em reatores comerciais.

Martin et al (1992a,1992b) verificaram que existe um anel fino e denso (100 a 300 kg/m³) e um centro diluído com 20 a 50 kg/m³. A estrutura *corus-annulus* tende a se pronunciar quando as densidades totais de sólido no reator são mais elevadas, mantendo sempre simetria axial. Existem altos valores de fluxo na linha central acompanhados de baixo, mas *raramente negativo*, fluxo de sólidos junto a parede.

Amostras de hidrocarbonetos e catalisador coletadas junto a parede, meio raio e linha central do reator industrial a 4m da zona de alimentação, indicam que a conversão é maior junto a parede devido a maior concentração de catalisador neste local. No entanto, a produção de coque (conteúdo de coque no catalisador multiplicado pela relação total catalisador / óleo) exibe um perfil plano. Como o coque é cataliticamente produzido e permanece ligado ao catalisador, os autores concluíram que a mistura radial de sólido é suficientemente eficiente para propiciar propriedades radiais constantes ao sólido.

4.3.3 Comportamento do gás

Bader (1988), com fluxos de massa de 177 kg/s m² e velocidades superficiais de 6,10m/s, encontrou valores entre 0,00381 e 0,00361m²/s para o coeficiente de dispersão radial para o gás, mas concluiu que este coeficiente aumenta com o diâmetro do riser. Nesse mesmo trabalho, usando medidas de variação de pressão por unidade de comprimento, verificou que o perfil radial de vazios é parabólico com valores elevados no centro (0,96-0,98), caindo para 0,70-0,75 no anel.

Li et al (1988) investigaram o efeito dos parâmetros operacionais no perfil axial de vazios. Identificaram três regiões de operação, cada qual com características hidrodinâmicas próprias, dependendo da relação entre a taxa de sólidos e a saturação da capacidade de

carregamento do gás. Detectaram dois tipos de perfil, um em forma de "S" e um perfil que não apresenta ponto de inflexão, este último relacionado aos casos de transporte diluído. Resultados qualitativamente similares aos de Li foram obtidos por Arena et al (1988) para velocidades de até 5m/s. Martin et al (1992) não detectaram ponto de inflexão no perfil axial de vazios do reator industrial em que trabalharam.

A velocidade do gás varia ao longo do riser devido a expansão molar. Segundo Martin et al (1992), o fluxo total está próximo de plug flow e 75% da massa gasosa flui na parte central, correspondente a 45% da área total. Centro e anel possuem coeficientes de dispersão radial muito próximos, podendo-se tomar como único. Este coeficiente varia muito pouco com a velocidade superficial do gás, tendendo a aumentar com a taxa de circulação de sólidos. A fração de vazios do reator industrial aumenta na primeira terça parte do reator, decresce na segunda metade, de modo que a concentração média de sólidos dobra nos últimos 8m, mesmo o gás continuando a acelerar. Isto é devido, provavelmente, ao tipo de saída.

4.3.4 Efeito do diâmetro do leito

Ao comparar dois leitos de diferentes diâmetros, Yerushalmi (1986) constatou que mantendo-se fixa a taxa de sólidos, o leito de menor diâmetro exige uma maior velocidade de gás para que se registre a mesma queda de pressão do leito maior. Contribuem para este fato os efeitos de parede e a fricção entre sólido e parede sendo, este último, relativamente pequeno e incapaz de explicar sozinho estes resultados. Além disto, observou no leito de menor diâmetro uma maior segregação de sólidos junto a parede. Concluiu que, por possuir o centro mais diluído, o gás pode percorrer o leito menor com maior velocidade, para uma mesma taxa de sólidos. Ou seja, as velocidades de escorregamento são maiores.

Também trabalhando com dois leitos de diferentes diâmetros, Rhodes (1992) constatou que o de maior diâmetro apresenta um perfil radial mais plano e que a espessura absoluta do anel é similar em ambos os reatores. Concluiu, então, que o fluxo descendente é um efeito de parede.

4.4 MODELOS PARA O RISER ENCONTRADOS NA LITERATURA*

Um dos primeiros trabalhos que procuram modelar o riser foi publicado por Pratt (1974). Trata-se de um modelo extremamente simples, construído para fluxo pistonado, reação de primeira ordem, irreversível e isotérmica, ignorando a dispersão e a desativação do catalisador. Esse modelo foi ampliado por Varghese (1979) com o objetivo de investigar o efeito do diâmetro da partícula na performance do reator.

*A tabela A.4 do Anexo apresenta um resumo da bibliografia encontrada para o riser.

Em 1976 Paraskos apresentou um modelo isotérmico baseado na cinética de três lumps de Weekman com desativação. Shah (1977) acrescentou uma equação para o balanço de energia ao trabalho de Paraskos a fim de descrever reatores adiabáticos.

Fan (1981a, 1981b) publicou dois modelos para o riser, um homogêneo e outro heterogêneo. Ambos são isotérmicos e incluem correlações empíricas para as propriedades hidrodinâmicas da mistura reagente (fração de vazios, atrito entre partículas e parede, partículas e gases, gases e paredes, pressão e comprimento da entrada). O autor supõe plug-flow, reação única, irreversível de primeira ordem, além de assumir a teoria time on stream para desativação do catalisador.

Em 1992, Arandes e Lasa publicaram um artigo onde o riser é modelado como um reator em fluxo pistonado adiabático com cinética de três lumps de Weekman. Ainda nesse ano, Theologos e Markatos (1992, 1993) publicaram um trabalho cujo o principal objetivo é prever os efeitos térmicos e hidrodinâmicos existentes na zona de entrada do riser. Consideraram apenas previstos o fluxo, a temperatura e a concentração em ambas através de modelo tridimensional.

O modelo de Theologos e Markatos incorpora a cinética das reações de craqueamento através de três pseudo-componentes, tal como sugerido por Weekman, escolhido por propiciar um menor tempo de processamento. Embora os autores considerem que o modelo cinético de Jacob com dez pseudo-componentes possa ser incluído em seu trabalho, o tempo necessário para realizar as 350 interações requeridas seria demasiado longo, impedindo seu uso em controle.

Não houve, também, a preocupação de calcular as propriedades físicas da carga ou a variação das mesmas com a temperatura. O calor das reações de craqueamento foi tomado como 300 kJ / kg de hidrocarboneto convertido, para qualquer composição da carga.

A eficácia do modelo de Theologos e Markatos foi testada através de comparação com dados experimentais obtidos em reator de pequeno tamanho os quais, de modo geral, não reproduzem o comportamento da mistura reacional no riser.

Posteriormente, Zheng (1994) descreve o riser através de um modelo cinético de cinco lumps, com gás e sólido escoando em fluxo pistonado, sem diferença de velocidade entre eles. A principal deficiência desse trabalho é o uso da cinética de cinco lumps para o riser pois, como visto no capítulo 2, suas constantes variam em demasia com o tipo de gasóleo alimentado.

Em trabalho mais recente, Kumar et al (1995) construíram um simulador para a unidade FCC. Nesse artigo foi usada a cinética de dez grupos para o riser, porém as constantes cinéticas

foram estimadas com base em um estudo feito em 1945 para hidrocarbonetos puros e o riser foi tratado como um reator isotérmico.

Ainda nesse ano, Arbel et al (1995a, 1995b) publicaram os dois primeiros trabalhos de uma série sobre o comportamento dinâmico de unidades FCC. Para o riser foi construído um modelo com as seguintes características:

- estado estacionário;
- reator adiabático em fluxo pistonado com temperatura uniforme na seção radial;
- cinética de dez lumps com desativação de catalisador descrita por Krambeck (1991);
- não há diferença de velocidade entre as fases e também não há limite difusional;
- os calores específicos dos componentes da mistura reacional, assim como a massa específica da mistura não variam ao longo do riser.

Portanto, entre 1974 e 1992, a modelagem do riser evoluiu de fluxo pistonado isotérmico com uma única reação irreversível para adiabático, modelo de três lumps com desativação. O trabalho de Theologos e Markatos, em 1992, representa real avanço no estudo do reator por oferecer uma idéia adequada do comportamento hidrodinâmico da mistura na base, embora falhe na previsão dos produtos e do calor absorvido pelas reações de craqueamento. O esforço feito Kumar em 1994 para incorporar o modelo cinético de Jacob representou pequeno avanço, por se tratar de modelo isotérmico.

O trabalho de Arbel e colaboradores (sup.cit.), publicado no ano seguinte, é um marco na história da modelagem da unidade FCC. Trata-se de trabalho profundamente fundamentado que faz uso de pouquíssimas equações empíricas. No entanto, ignora a variação da massa específica da mistura reacional, não caracteriza o gasóleo que alimentará o reator segundo as exigências do modelo de dez grupos de Jacob e simplifica demasiadamente o cálculo do calor absorvido nas reações de craqueamento.

4.5 MODELAGEM DO RISER

O principal objetivo do presente trabalho é construir um modelo para o riser capaz de reproduzir o comportamento do reator industrial e que, simultaneamente, seja simples o suficiente para integrar um pacote de simulação da unidade. Inicia-se descrevendo o reator que deve ser modelado.

4.5.1 Descrição do sistema

O riser é um reator tubular operando em estado estacionário, com altura total 35,78m e diâmetro interno médio 0,75m. O reator não é perfeitamente cilíndrico, apresentando dupla curvatura na parte superior e variações no diâmetro interno ao longo do comprimento. A saída dos produtos é abrupta ("T" blindado). Foi construído em aço carbono e revestido internamente com concreto refratário e um anti-abrasivo. O reator conta com dois pontos para injeção de vapor, o qual é usado para auxiliar a fluidização e o arraste do catalisador nas partidas e em situações de baixa carga. Existem, ainda, dez termopares distribuídos ao longo do riser, dispostos no interior de poços que se distanciam 0,204m da parede interna.

A alimentação do reator é composta por gasóleo líquido, catalisador sólido e água. O gasóleo é admitido no reator através de quatro bicos injetores que se distanciam o suficiente da entrada do catalisador para que este apresente fluxo desenvolvido no momento da mistura. A reação inicia imediatamente após a vaporização; assim, nos primeiros metros do reator, coexistem gasóleo na forma líquida e na forma gasosa, água líquida e vaporizada, catalisador sólido e produtos da reação. A mistura reacional percorre o riser por aproximadamente 2,4s.

A vaporização do gasóleo causa uma aceleração da mistura e um aumento da fração de volume do reator ocupada pelos gases. Deste modo, a concentração de catalisador diminui com a altura do reator até, aproximadamente, 1/3 do comprimento total. A partir de então, mantém-se constante (Viitanen, 1993) ou volta a crescer (Martin et al, 1992a e 1992b).

4.5.2 Hipóteses do modelo

O presente modelo foi construído com base em várias hipóteses, as quais passam a ser discutidas.

a) O reator foi considerado um cilindro perfeito

Como descrito anteriormente, o reator tem a forma de uma sigmoide na parte superior. A primeira curvatura inicia quando a mistura reacional já percorreu 60% de sua trajetória (21,25m de distância da base), desviando o eixo central do reator 1,32m na direção horizontal, o que equivale a quase o dobro do diâmetro interno. A segunda curvatura recoloca o reator na posição vertical e inicia a 30,19m da base.

Os dois acidentes podem acarretar distúrbios no escoamento com prováveis conseqüências na conversão global do reator. No entanto, Yen (1985) afirma que 80% da conversão global do gasóleo ocorre na primeira metade dos reatores comerciais. Registra-se, ainda, a existência de um reator industrial com 50m de altura (Theologos e Markatos, 1993), em

que 80% do gasóleo alimentado já está convertido quando a mistura reacional atinge 32,6m de altura, equivalente a 66% do comprimento do reator. Além disto, estudos preliminares para o riser REFAP, usando cinco pseudo-componentes, indicaram que pelo menos 50% do gasóleo é convertido nos primeiros 10m de reator.

Conclui-se que no terço final do reator, onde existem as curvaturas, ocorrerá no máximo 20% de sua conversão global. Tal fato permite que se ignore os acidentes com pequena consequência na precisão do modelo.

O diâmetro externo do reator mede, sucessivamente, 1,17, 1,13 e 1,07m. Como a primeira alteração coincide com a primeira curvatura (21,25m de distância da base), raciocínio idêntico ao anterior leva a ignorar tais alterações.

b) O reator foi considerado adiabático.

Usando-se o software construído por Patankar (1980), capaz de resolver problemas elípticos bidimensionais envolvendo transferência de calor em sistemas com escoamento, calculou-se o calor transferido pelo reator ao ambiente. Para tanto, foram realizadas as seguintes simplificações:

- Sendo a parede composta por uma camada de revestimento anti-abrasivo, concreto refratário e aço-carbono, considerou-se apenas o concreto como resistência térmica, devido à elevada condutividade térmica dos dois outros materiais.

- Foi calculada unicamente a transferência por convecção que ocorre através da parede lateral do reator.

- A parede externa do reator troca calor por convecção com ar a 20°C, sendo o coeficiente convectivo igual a 15 W/m²°C.

- Foi construído um perfil de temperaturas para a parede interna do reator a partir das temperaturas lidas pelos termopares, interpolando-se linearmente os valores de temperatura que não são lidos diretamente.

- Não foram consideradas as resistências das camadas limite junto à parede do reator, ou seja, a temperatura da parede foi tida como idêntica a da mistura reacional (internamente), ou do ambiente.

Concluiu-se que o reator perde para o ambiente aproximadamente 1% do calor fornecido pelo catalisador, podendo ser considerado adiabático.

c) O fluxo no reator pode ser tratado como "plug flow "

Como já pode ser visto, a quase totalidade dos trabalhos publicados na área de hidrodinâmica do escoamento vertical gás-sólido para pós do grupo A, foi desenvolvida em dutos de até 0,40m de diâmetro, aproximadamente metade do diâmetro interno do riser da REFAP. Trabalhos que comparam leitos de diferentes diâmetros (Yerushalmi e Avidan, 1985; Rhodes et al, 1992) registram maior segregação de sólidos junto a parede nos leitos menores, perfil radial mais plano no leito maior e espessura absoluta de anel similar em ambos os reatores.

Têm-se conhecimento de apenas dois trabalhos cujos dados foram obtidos em reator industrial (Martin *et al*, 1992; Viitanen, 1993), passa-se a compará-los.

-Martin *et al* observaram que a produção de coque (conteúdo de coque no catalisador multiplicado pela relação total catalisador/óleo) exibe um perfil plano. Como o coque é cataliticamente produzido e permanece ligado ao catalisador, concluíram que a mistura radial de sólido é suficientemente eficiente para propiciar propriedades radiais constantes. Os valores obtidos por Viitanen para coeficientes de dispersão radial foram considerados grosseiros pelo próprio autor.

-Tendo medido a dispersão axial dos sólidos, Martin *et al* obtiveram números de Peclet entre 4,8 e 8,0, para velocidade dos sólidos entre 8,7 e 10 m/s. Viitanen obteve números de Peclet menores ou iguais a 9,0 na primeira terça parte de um reator industrial, tanto para catalisador como para o gás. Na parte final do reator, o mesmo autor registrou Peclet iguais a 13 (gás) ou 14 (sólido), tendo observado que o coeficiente de dispersão axial aumenta com a altura do reator. Sabe-se que modelos com dispersão axial se justificam quando o número de Peclet é superior a 8.

-Os dois autores concluíram que o fluxo no reator pode ser considerado plug flow.

Acrescentando-se ao anteriormente exposto a simultânea escassez e divergência de valores experimentais obtidos em reatores industriais para coeficientes de difusão, espessura e concentração do anel de sólidos, optou-se por considerar que o escoamento no reator ocorre em fluxo pistonado.

d) O modelo cinético mais adequado é o de dez lumps

Conforme discutido no Capítulo 2, o modelo de Jacob et al, com dez pseudo-componentes, apresenta constantes cinéticas e energias de ativação que, segundo os autores, não variam com o gasóleo a ser craqueado. Este fato, por si só, justifica seu uso e recompensa o maior tempo de processamento necessário devido a sua complexidade.

e) O ponto inicial do riser ($z=0$) coincide com o TI 113

Conforme pode ser visto na Figura 4.2, a alimentação do gásóleo ocorre em um ponto do reator que dista 3,6m da alimentação do catalisador. A 1m de distância da entrada do gásóleo existe um termopar (TI 113); este ponto foi considerado o ponto zero do riser neste modelo.

Abaixo dos injetores de gásóleo não existe mistura significativa entre os reagentes e então, os primeiros 4,9m do riser não funcionam como reator. Logo acima dos injetores ocorre a mistura dos reagentes com simultânea vaporização do gásóleo já existindo, provavelmente, reação química.

Como primeira aproximação, considerou-se que predominam os efeitos de mistura e troca térmica sobre a reação química imediatamente após a entrada do gásóleo, o que remete o início do reator a algum ponto acima dos injetores. A existência do termopar TI 113, 1m acima da entrada do gásóleo, definiu o ponto de início do reator por permitir a comparação entre os dados experimentais e os calculados. Como será visto mais adiante, foi possível prever a temperatura lida por este termopar com erro aceitável usando-se esta simplificação.

Como consequência direta desta hipótese conclui-se que devem ser descontados 5,9m do comprimento total em todos os cálculos.

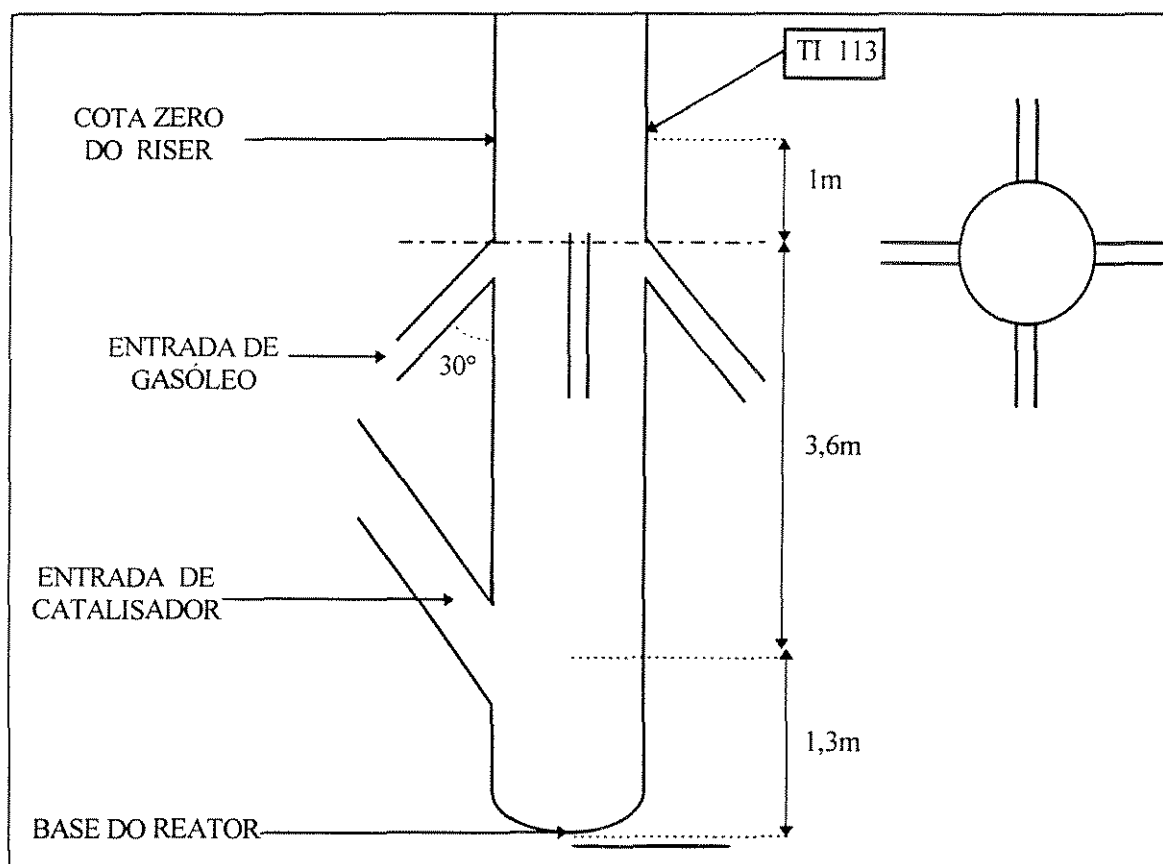


FIGURA 4.2: Esquema da base do reator

f) Depósito de coque sobre o catalisador

O catalisador é uma partícula com diâmetro médio aproximado $53 \times 10^{-6} \text{ m}$, massa específica típica de 843 kg/m^3 ($6,5713 \times 10^{-11} \text{ kg}$ e $7,7952 \times 10^{-14} \text{ m}^3$), que entra no reator com 0,20% em massa de coque e sai com 1,08% (dados históricos da REFAP). O coque depositado sobre o catalisador possui massa específica aproximada de 1550 kg/m^3 (Nelson, 1958). Com o objetivo de avaliar se a massa de coque depositada sobre o catalisador *e ou* sua diferença entre a entrada e a saída, deve ser incluída no modelo a ser construído para o riser, construiu-se a Tabela 4.2. A análise dessa tabela permite concluir que a variação na massa específica efetiva da partícula sólida é muito pequena (0,40%) e pode ser ignorada.

VARIÁVEL	ENTRADA	SAÍDA
Massa de coque	$1,3143 \times 10^{-13} \text{ kg}$	$7,0970 \times 10^{-13} \text{ kg}$
Volume ocupado pelo coque	$8,4794 \times 10^{-17} \text{ m}^3$	$4,5787 \times 10^{-16} \text{ m}^3$
Massa específica da partícula sólida (catalisador+coque)	$= (m_p + m_q) / (V_p + V_q)$ $= 843,76 \text{ kg/m}^3$	$= (m_p + m_q) / (V_p + V_q)$ $= 847,12 \text{ Kg/m}^3$

TABELA 4.2: Variação da massa específica da partícula sólida entre a entrada e a saída do riser.

g) Fração de hidrogênio no coque

Coque é um material que possui uma proporção H/C 0,3 a 1,0 (Corma e Wojciechowski, 1989). A fração mássica de hidrogênio presente no coque pode ser estabelecida através de um balanço de hidrogênio no regenerador. Tal foi feito para cada um dos casos estudados e, como mostra a Tabela 4.3 a proporção molar C : H do coque REFAP pode ser considerada 1 : 1.

TABELA 4.3: Fração molar de hidrogênio no coque

ARQ	Fração molar de H
1	0,97
2	1,11
4	0,72
5	1,01
6	1,22
7	1,25
8	1,47
9	1,03
10	1,73
11	1,21
12	0,87
13	0,88
14	0,90
15	0,78
16	0,82
17	0,93
18	0,95
19	0,95
20	0,68
21	0,80
22	0,87
23	0,69
25	0,77
MÉDIA	0,98

4.5.3 Cálculo da temperatura na entrada do riser

O catalisador proveniente do regenerador entra no riser pela parte inferior com temperatura em torno de 690°C . A mistura com o gasóleo (temperatura aproximada de 323°C) é feita a uma determinada distância da alimentação, suficiente para que o fluxo do catalisador já esteja estabelecido. A proporção catalisador/ óleo varia entre 4,7 e 8,2 (em massa), sendo o calor específico do catalisador, aproximadamente, 3,4 vezes menor que o calor específico do gasóleo alimentado. Além destes, pode ser alimentada água na forma líquida e na forma vapor, em proporção de 0,05 (kg de água / kg de gasóleo). O objetivo deste item é estabelecer a temperatura final desta mistura.

Foram adotadas as hipóteses que seguem para o cálculo da temperatura em $z=0$ (lida pelo termopar TI 113).

i) A mistura de catalisador, óleo e água atinge uma temperatura final, igual para todos os componentes, antes que ocorra qualquer reação.

ii) Os componentes do gasóleo, alimentados na forma líquida, deverão ser aquecidos até a temperatura de mudança de fase, absorverão calor até completa vaporização, sendo novamente aquecidos no estado de vapor. O mesmo ocorre com a água.

iii) A temperatura do gasóleo ao entrar no riser é conhecida ou pode ser calculada, o que também é válido para as temperaturas iniciais do catalisador, da água líquida e do vapor d'água.

iv) O calor específico do catalisador é perfeitamente conhecido.

v) São obtidos rotineiramente na refinaria a densidade e a viscosidade do gasóleo alimentado, além de sua curva de destilação ASTM.

Com base nestas hipóteses construi-se o software cujo diagrama de blocos pode ser visto na Figura 4.3. As etapas deste diagrama passam a ser discutidas.

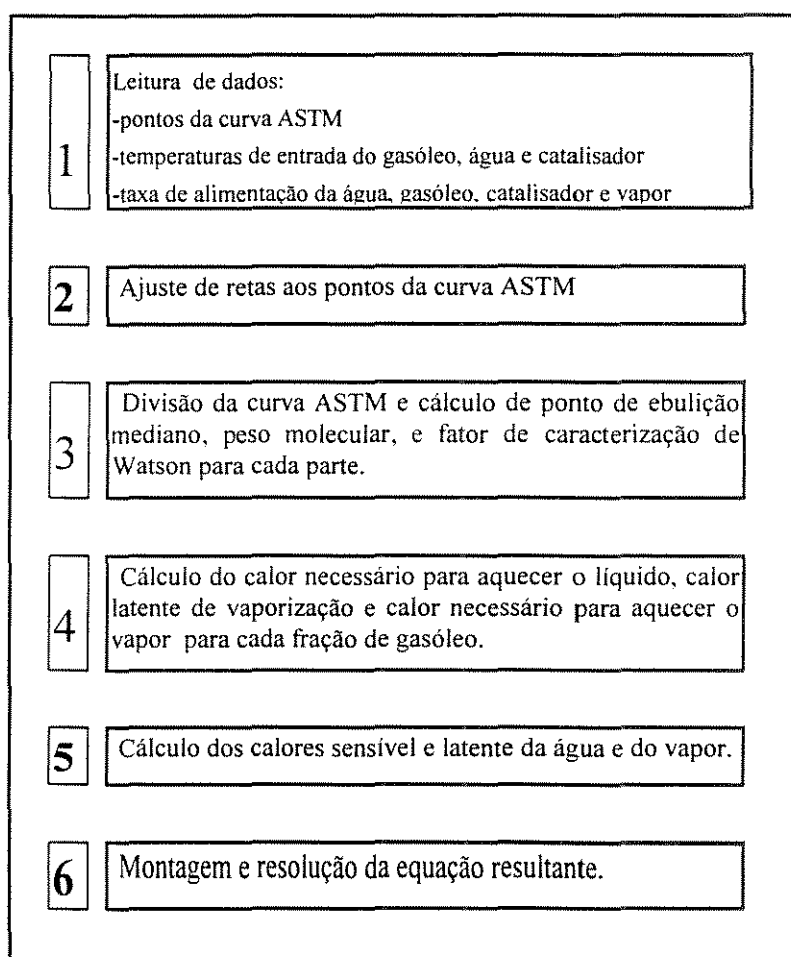


FIGURA 4.3: Visão global do programa que calcula a temperatura na entrada do Riser

a) Etapas 1 a 3:

A curva de destilação ASTM é obtida através de um processo de destilação em batelada e caracteriza a volatilidade da amostra. O PEMV é, como indica o próprio nome, a média dos pontos de ebulição de todas as substâncias que formam a fração, como representado na Figura 4.4(A)

O ajuste de um polinômio aos pontos experimentais da curva ASTM, permite representar a volatilização contínua da amostra, ou seja, o ponto de ebulição dos compostos quase individualmente. O PEMV é uma média tão mais grosseira quanto maior a diferença entre as temperaturas de ebulição dos compostos que formam a fração. Desta maneira, a amostra original foi dividida em frações menores, com pontos de ebulição mais próximos, como mostra a Figura 4.4 (B), tornando o PEMV de cada fração uma média mais representativa. Como todas as demais informações são calculadas a partir desta, esperava-se que todo processo adquirisse maior precisão. Assumiu-se, além disto, que a densidade das frações individuais é igual a densidade média, obtida em laboratório a partir da amostra original. A curva ASTM original foi dividida em 20 partes, e para cada fração foi calculado um PEMV e todas as demais propriedades.

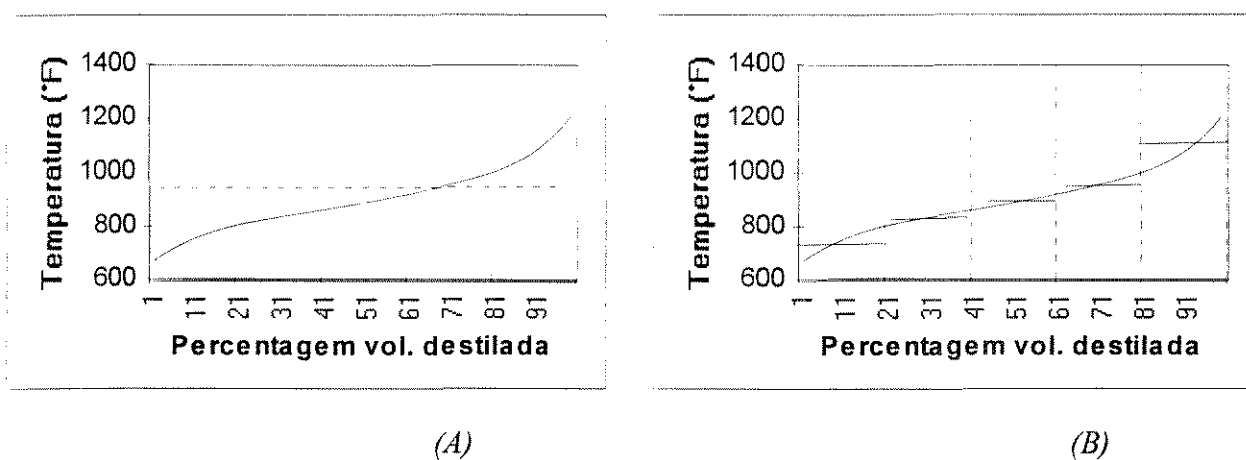


FIGURA 4.4: PEMV calculado para a curva ASTM completa e dividida em cinco partes

b) Etapas 4 a 6:

Assumiui-se, então, que cada fração absorveu calor até atingir o PEMV, quando então vaporizou-se a temperatura constante. Finda a vaporização, houve aquecimento do vapor até ser alcançada a temperatura final, que se deseja calcular, igual para todas as frações. Os resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 4.4 e na Figura 4.5. A análise desta tabela deve considerar que o termopar usado para medir a temperatura que serve de base para o cálculo dos desvios dos programas está inserido em um poço, sendo o erro do conjunto estimado em, pelo menos, 1,5%. Além disso, foram observados grandes depósitos de coque sobre os poços dos termopares quando foi feita a manutenção do reator.

TABELA 4.4: Comparação entre valores calculados e valores medidos na unidade para a temperatura na base do riser.

ARQ	TI-113	Temperatura (°C, fração dividida em 20)	Desvio (%, fração dividida em 20)	Temperatura (°C, fração inteira)	Desvio (%, fração inteira)
1	662,00	570,06	13,89	557,70	15,76
2	552,20	545,74	1,17	590,27	6,89
3	523,00	547,69	4,72	548,21	4,82
4	525,00	549,43	4,65	539,82	2,82
8	600,00	605,12	0,85	608,43	1,40
9	615,40	592,39	3,74	590,91	3,98
10	604,83	601,99	0,47	608,19	0,55
11	612,50	590,73	3,55	595,96	2,70
12	641,75	565,89	11,82	591,25	7,87
13	634,00	576,29	9,10	573,63	9,52
14	574,33	560,76	2,36	564,61	1,69
15	531,40	559,09	5,21	532,67	0,24
16	499,33	563,07	12,76	538,96	7,94
17	544,67	556,24	2,12	557,48	2,35
18	546,20	547,71	0,28	569,56	4,28
19	555,33	549,19	1,11	426,27	23,24
20	672,00	555,42	17,35	513,87	23,53
21	674,75	547,85	18,81	458,54	32,04
22	659,67	573,59	13,05	541,85	17,86
23	674,50	553,35	17,96	554,99	17,72
24	667,60	565,18	15,34	442,91	33,66
25	660,67	571,64	13,48	555,17	15,97
MEDIA	601,42	565,84	7,90	548,24	10,77

A análise dos resultados permite concluir que:

- as hipóteses sobre as quais se baseia cálculo da temperatura na entrada do riser são adequadas;
- o erro cometido quando se considera o início do reator ($z=0$) coincidente com o termopar TI 113 é aceitável;
- como era esperado, houve melhor aproximação dos resultados aos dados da unidade com a divisão da fração em vinte partes.

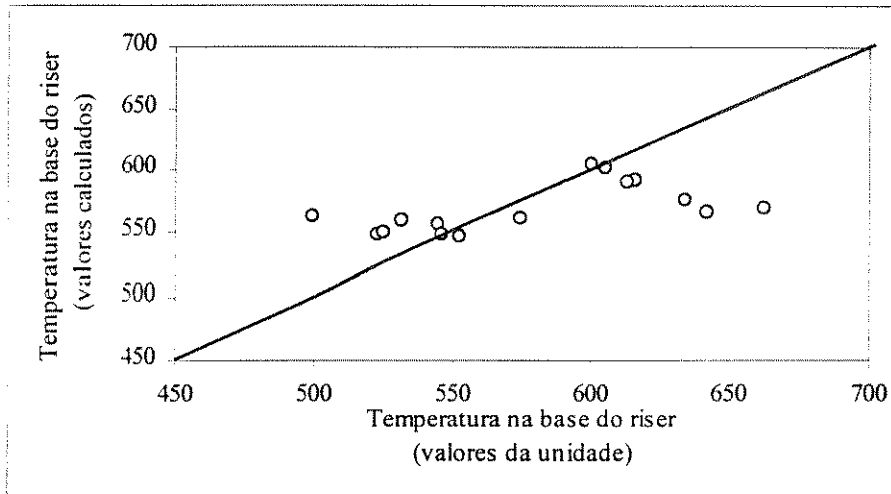


FIGURA 4.5: Comparação entre valores calculados e valores medidos na unidade para temperatura na base do riser.

4.5.4 Equações que constituem o modelo do riser

As equações usadas para construir o modelo do riser, assim como algumas hipóteses simplificativas que não foram anteriormente apresentadas, passam a ser discutidas. Inicia-se com as equações oriundas dos balanços de massa e energia.

a) Balanco material global para a fase gasosa

O balanço material global para a fase gasosa, com o sistema em estado estacionário, origina a seguinte equação:

$$\frac{d}{dz}(\rho_g \varepsilon u_g) = 0 \quad (4.1)$$

onde:

u_g - velocidade intersticial do gás, m/s

ε - fração de vazios

ρ_g - massa específica da mistura gasosa

z - distância axial, m

O número total de moles da mistura gasosa aumenta ao longo do reator devido as reações de craqueamento. Portanto, a massa específica da mistura gasosa, a fração de vazios e as velocidades do gás e partículas variam com a posição axial.

A pressão média, entre a base e o topo do riser, varia em torno de 1,5 atm, a temperatura no topo em 525°C e a temperatura na base em 675°C. O gasóleo que alimenta o reator apresenta pressão crítica da ordem de 10 atm e temperatura crítica na casa dos 650°C. A pressão no riser estará sempre muito abaixo da pressão crítica e a temperatura na base (onde se encontram as frações mais pesadas) acima da crítica. Assim, é possível aproximar o comportamento da mistura pela equação dos gases ideais, e derivá-la:

$$\frac{d\rho_g}{dz} = \frac{1}{R} \left[\frac{\bar{M}}{T^2} \left(T \frac{dP}{dz} - P \frac{dT}{dz} \right) + \frac{P}{T} \frac{d\bar{M}}{dz} \right] \quad (4.2)$$

sendo:

$\bar{M}$ - massa molar média da mistura gasosa

R - constante dos gases ideais

P - pressão total no reator

T - temperatura da mistura gasosa

Diferenciando a equação 4.1 e nela substituindo a 4.2 obtêm-se a seguinte expressão para a variação da velocidade do gás ao longo do comprimento:

$$\frac{du_g}{dz} = \frac{-u_g}{\rho_g \varepsilon} \left\{ \rho_g \frac{d\varepsilon}{dz} + \varepsilon \left[\frac{1}{R} \left(\frac{\bar{M}}{T^2} \left(-P \frac{dT}{dz} + T \frac{dP}{dz} \right) + \frac{P}{T} \frac{d\bar{M}}{dz} \right) \right] \right\} \quad (4.3)$$

b) Balanço material global para o catalisador

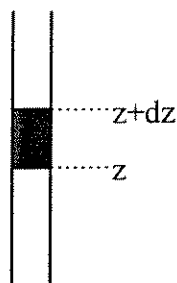
O balanço material global para a fase sólida, com o sistema em estado estacionário, resulta em:

$$\frac{d}{dz} [u_p (1 - \varepsilon)] = 0 \quad (4.4)$$

onde:

u_p - velocidade da partícula, m/s

c) Balanço material para os reagentes gasosos



Definindo-se:

A - área da seção transversal do reator, m^2

c_i - concentração do reagente gasoso i , $kmol$ de i / kg de gás

R_i - taxa de consumo do reagente i , $kmol$ de i / (kg de partícula . s)

w_g - vazão mássica de gás, kg / s

ρ_p - massa específica da partícula de catalisador

dm_p - massa de catalisador presente no elemento de volume delimitado por z e $(z+dz)$, conforme figura ao lado, dada por:

$$dm_p = (1 - \varepsilon) \rho_p A dz \quad (4.5)$$

Têm-se, então:

$$w_g c_i \Big|_z - w_g c_i \Big|_{z+dz} = R_i dm_p$$

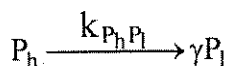
Dividindo-se pelo elemento de volume ($A dz$) e usando-se o conceito de derivada:

$$-\frac{dc_i}{dz} = \frac{A}{w_g} R_i (1 - \varepsilon) \rho_p \quad (4.6)$$

Mas: $R_i = \sum k_{in} c_i$

onde o subíndice i representa o reagente gasoso e n representa o produto da reação em questão.

Por exemplo, parafinas pesadas reagindo para formar parafinas leves:



A constante k_{in} pode ser encontrada na patente de Gross et al (1980) em m^3 / (kg de partícula . s) e, portanto, deve ser multiplicada pela massa específica da mistura gasosa (ρ_g) para manter-se a homogeneidade dimensional da equação 4.6 . Além disso,

$$\frac{A \varepsilon}{w_g} = \frac{1}{\rho_g u_g}$$

Assim:

$$-\frac{dc_i}{dz} = \frac{1}{u_g} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p \Sigma k_{in} c_i \quad (4.7)$$

Como visto no Capítulo 2, o catalisador é desativado pela deposição de coque na superfície e pela adsorção de anéis aromáticos. Deste modo, faz-se necessária uma correção na equação 4.7:

$$-\frac{dc_i}{dz} = \frac{1}{u_g} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p \left(\frac{1}{1+\beta t_c^\ell} \right) \left(\frac{1}{1+k_{Ah} c_{Ah}} \right) \Sigma k_{in} c_i \quad (4.8)$$

onde β , ℓ e k_{Ah} , constantes encontradas na patente de Gross et al (1980). Na Tabela 4.5 foram reunidos os termos $\Sigma k_{in} c_i$ para cada componente da mistura gasosa. Nas Tabelas A.1 e A.2 do Anexo podem ser encontradas as energias de ativação e as constantes cinéticas fornecidas pela referida patente.

TABELA 4.5: $\Sigma k_{in} c_i$ para cada componente da mistura gasosa

COMPONENTE	$\Sigma k_{in} c_i$
P_h	$(k_{P_h P_i} + k_{P_h G} + k_{P_h C}) c_{P_h}$
N_h	$(k_{N_h N_i} + k_{N_h G} + k_{N_h C}) c_{N_h}$
A_h	$(k_{A_h A_i} + k_{A_h G} + k_{A_h C} + k_{A_h C_{Al}}) c_{A_h}$
C_{Ah}	$(k_{C_{Ah} C_{Al}} + k_{C_{Ah} C}) c_{C_{Ah}}$
P_i	$-k_{P_h P_i} c_{P_h} + (k_{P_i C} + k_{P_i G}) c_{P_i}$
N_i	$-k_{N_h N_i} c_{N_h} + (k_{N_i C} + k_{N_i G}) c_{N_i}$
A_i	$-k_{A_h A_i} c_{A_h} + (k_{A_i C} + k_{A_i G}) c_{A_i}$
C_{Al}	$-k_{A_h C_{Al}} c_{A_h} - k_{C_{Ah} C_{Al}} c_{C_{Ah}} + k_{C_{Al} C} c_{Al}$
G	$-(k_{P_h G} c_{P_h} + k_{N_h G} c_{N_h} + k_{A_h G} c_{A_h} + k_{P_i G} c_{P_i} + k_{N_i G} c_{N_i} + k_{A_i G} c_{A_i}) + k_{GC} c_G$
C	$-(k_{P_h C} c_{P_h} + k_{N_h C} c_{N_h} + k_{A_h C} c_{A_h} + k_{C_{Ah} C} c_{C_{Ah}} + k_{P_i C} c_{P_i} + k_{N_i C} c_{N_i} + k_{A_i C} c_{A_i} + k_{C_{Al} C} c_{C_{Al}} + k_{GC} c_G)$

d) Balanço de energia:

O balanço de energia será feito negligenciando-se:

- trabalho de expansão realizado pela mistura gasosa;
- dissipação viscosa;
- transferência de calor por radiação;
- perda de calor para o ambiente.

Além disso assume-se que:

- a convecção seja o único mecanismo de transferência de calor, ocorrendo em plug-flow, com temperatura uniforme na seção radial;
- a resistência a transferência de calor entre gás e partícula é tão pequena que ambos terão a mesma temperatura em qualquer posição ao longo do comprimento do reator.

Sendo os reagentes representados pelo subíndice i, e qualquer componente da mistura reacional representado pelo subíndice j, a equação do balanço de energia será:

$$\sum_j w_j c_{p_j} T \Big|_z - \sum_j w_j c_{p_j} T \Big|_{z+\Delta z} + \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_R)_i R_i (1 - \varepsilon) \rho_p dV = 0 \quad (4.9)$$

onde:

c_{p_j} - calor específico do componente j, kJ/ (kg de j . K)

dV - volume ocupado pela mistura reacional, limitado pelo diâmetro interno do reator , z e (z+dz)

N_R - número de reações ocorrendo simultaneamente

Dividindo-se pela área da seção transversal, A_z , com $z \rightarrow 0$

$$0 = -\frac{1}{A} \frac{d}{dz} \left(\sum_j w_j c_{p_j} T \right) + \rho_p (1 - \varepsilon) \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_R)_i R_i \quad (4.10)$$

Mas

$$\frac{d}{dz} \left(\sum_j w_j c_{p_j} T \right) = \frac{d}{dz} \left(w_g c_{p_g} T + w_p c_{p_p} T + w_q c_{p_q} T \right) \quad (4.11)$$

onde o subíndice q indica o coque depositado sobre o catalisador.

Como a produção média máxima de coque é 1,1% da massa de catalisador, assume-se que a terceira parcela do lado direito da equação 4.11 é muito menor que as duas primeiras.

A equação de Watson- Fallon (apresentada no Capítulo 3) descreve a variação do calor específico de misturas de hidrocarbonetos gasosos:

$$c_{p_v} = (0,045 K_w - 0,233) + (0,440 + 0,0177 K_w) (10^{-3} T) - 0,1530 10^{-6} T^2$$

onde:

c_{p_v} - calores específicos do líquido e do vapor em Btu / (lb °F)

T - temperatura, °F

API - densidade em graus API

K_w - fator de caracterização de Watson

A Tabela 4.6 mostra o calor específico de misturas de hidrocarbonetos na faixa das temperaturas de entrada e saída do riser, com K_w entre 10 e 13. Pode-se observar uma variação percentual aproximada de 10% entre os valores de c_{p_v} para um mesmo K_w .

TABELA 4.6: Variação do calor específico de misturas de hidrocarbonetos com a temperatura.

K_w	c_p a 521°C (kcal/kg. °C)	c_p a 680°C (kcal/kg. °C)	Variação percentual
10	0,6718	0,7591	11,50
11	0,7397	0,8267	10,52
12	0,8021	0,8943	10,31
13	0,8646	0,9619	10,12

Essa variação não é suficientemente pequena para ser ignorada, mas também não é grande o bastante para justificar o trabalho adicional que acarreta o termo em T^2 . Optou-se por calcular um novo valor para K_w e para o calor específico dos gases a cada incremento de comprimento do reator. Desta maneira, a equação que fornece a variação da temperatura ao longo do riser será:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A\rho_p(1-\varepsilon)\sum_{i=1}^{N_R}(-\Delta H_R)_i R_i}{w_g c_{p_g} + w_p c_{p_p}} \quad (4.12)$$

e) Balanço das forças exercidas sobre uma partícula única

O riser opera em escoamento bifásico turbulento. No escoamento turbulento de uma suspensão gasosa, as velocidades do fluido e da partícula possuem componentes médios locais e componentes flutuantes. Assim sendo, um modelo realista do sistema deve incluir os fenômenos que dependem das interações dos dois campos de velocidade (Sicclair e Jackson, 1989), quais sejam:

- i) a diferença entre as velocidades médias do gás e da partícula origina uma força de arraste que é responsável pela parcela não flutuante da velocidade da partícula;
- ii) a interação entre as partículas e o componente flutuante da velocidade do gás pode causar um fluxo de energia cinética entre os componentes flutuantes das velocidades das duas fases em qualquer direção. Também pode amortecer as flutuações da velocidade do gás e estimular as flutuações da velocidade da partícula ou vice-versa;
- iii) as interações da parte flutuante da velocidade das partículas com a velocidade média das mesmas partículas originam tensões entre as partículas;
- iv) as interações da parte flutuante da velocidade do gás com a velocidade média do mesmo gás origina o já conhecido tensor de Reynolds.

No presente trabalho foram feitas as seguintes simplificações:

- não foram considerados os fenômenos decorrentes das componentes flutuantes das velocidades do gás e da partícula;
- a quantidade de movimento das partículas de catalisador, devido a sua pequena massa, não é suficiente para que as mesmas rompam o filme gasoso que se forma ao seu redor e colidam umas com as outras ou com a parede do reator (Sicclair e Jackson, 1989). Desta maneira, as forças de

fricção partícula-partícula e partícula-parede são negligenciadas. Essa simplificação é corroborada pela baixíssima queda de pressão verificada entre a base e o topo do reator, fato que será discutido ainda nesse capítulo.

Nestas condições, a força de arraste resultará da soma do arraste pelicular (associado a camada limite) e do arraste de forma (associado ao movimento relativo fluido- partícula), sendo calculada por (Sissom e Pitts, 1979):

$$F_A = \frac{C_A |u_g - u_p| (u_g - u_p) \rho_g S}{2} \quad (4.13)$$

onde:

F_A - força de arraste exercida pelo gás escoando com velocidade u_g

u_p - velocidade da partícula

S - área da seção reta do sólido na direção normal ao escoamento

C_A - coeficiente de arraste

ρ_g - massa específica do fluido

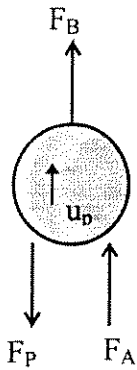
O coeficiente de arraste pode ser calculado, tal como sugerido por Ding e Gidaspow (1990) e adotado por vários autores (Seu- Kim e Arastoopour, 1995; Bolio et al, 1995; Pita e Sudaresan, 1993) por:

$$C_A = \frac{24}{Re_g} (1 + 0,15 Re_g^{0,687}) \quad \text{se } Re_g < 10^3 \quad (4.14)$$

$$C_A = 0,44 \quad \text{se } Re_g > 10^3 \quad (4.15)$$

$$Re_g = \frac{\varepsilon \rho_g |u_g - u_p| D_p}{\mu_g} \quad (4.16)$$

Assim, o balanço de forças sobre a partícula pode ser feito, definindo-se:



F_P - força peso

F_B - força de empuxo

m_p - massa da partícula

F - força resultante

D_p - diâmetro da partícula, suposta perfeitamente esférica

C_A - coeficiente de arraste

g - aceleração devida ao campo gravitacional

$$F = F_A + F_B - F_P \quad (4.17)$$

$$F = m_p \frac{du_p}{dt} \quad (4.18)$$

$$S = \frac{\pi \cdot D_p^2}{4} \quad (4.19)$$

$$F_P = m_p g \quad (4.20)$$

A força de empuxo corresponde a massa de fluido deslocado multiplicada pela aceleração da partícula (Foust, 1982):

$$F_B = \frac{m_p}{\rho_p} \rho_g g \quad (4.21)$$

Substituindo as eq 4.13 e 4.18 a 4.21 na 4.17, teremos:

$$m_p \frac{du_p}{dt} = \frac{C_A (u_g - u_p) |u_g - u_p| \rho_g S}{2} + \frac{m_p}{\rho_p} \rho_g g - m_p g$$

Logo:

$$\frac{du_p}{dt} = \frac{C_A (u_g - u_p) |u_g - u_p| \rho_g S}{2m_p} + g \left(\frac{\rho_g}{\rho_p} - 1 \right) \quad (4.22)$$

Mas:

$$\frac{du_p}{dt} = u_p \frac{du_p}{dz} \quad (4.23)$$

Então:

$$\frac{du_p}{dz} = \frac{C_A (u_g - u_p) |u_g - u_p| \rho_g S}{2m_p u_p} + \frac{g}{u_p} \left(\frac{\rho_g}{\rho_p} - 1 \right) \quad (4.24)$$

f) Variação axial da fração de vazios

A fração de volume ocupada pelo gás relaciona a velocidade intersticial do gás com a velocidade superficial do gás. Assim sendo, define-se:

A - área da seção transversal do riser, m²

w_p - vazão mássica de partículas, kg / s

w_g - vazão mássica de gás, kg / s

ρ_p - massa específica da partícula de catalisador, kg/ m³

ρ_g- massa específica da mistura gasosa, kg/ m³

u_g - velocidade intersticial do gás, m/s

v_g - velocidade superficial do gás, m/s

pode-se escrever:

$$u_g \varepsilon = \frac{w_g}{A \rho_g} \quad (4.25)$$

De modo análogo, para a fração de volume ocupada pelo sólido ter-se-á:

$$u_p (1 - \varepsilon) = \frac{w_p}{A \rho_p} \quad (4.26)$$

A soma das equações (4.25) e (4.26), será:

$$1 = \frac{w_p}{A\rho_p u_p} + \frac{w_g}{A\rho_g u_g} \quad (4.27)$$

As equações (4.25) e (4.27) fornecem:

$$\varepsilon = \frac{\frac{w_g}{A\rho_g u_g}}{\frac{w_p}{A\rho_p u_p} + \frac{w_g}{A\rho_g u_g}} = \frac{w_g \rho_p}{w_g \rho_p + w_p \rho_g \left(\frac{u_g}{u_p} \right)} \quad (4.28)$$

Para o caso do riser, onde existe pouca diferença entre as velocidades das partículas e do gás, a equação (4.28) pode ser aproximada por:

$$\varepsilon = \frac{w_g \rho_p}{w_g \rho_p + w_p \rho_g} \quad (4.29)$$

Então:

$$\frac{d\varepsilon}{dz} = - \frac{w_g \rho_p}{w_p} \frac{1}{\left[\left(\rho_p w_g / w_p \right) + \rho_g \right]^2} \frac{d\rho_g}{dz} \quad (4.30)$$

g) Coque depositado sobre as partículas

O modelo de Jacob trabalha com a taxa de formação do lump C, composto por gases leves mais coque; para o coque individualmente os autores sugerem o uso da seguinte equação semi-empírica:

$$y_c = \frac{a}{100} \left(\frac{t_c}{300} \right)^{0,2} \quad (4.31)$$

y_c - fração mássica de coque (kg de coque / kg de partícula)

a - fórmula empírica encontrada na patente de Gross:

$$a = 0,631P_{l_o} + 0,110N_{l_o} + 1,475A_{l_o} + 0,0727C_{Al_o} + 0,631P_{h_o} + 0,297N_{h_o} + 0,773A_{h_o} + 2,225C_{Ah_o}$$

t_c - tempo de residência do catalisador (s), dado por:

$$\frac{dt_c}{dz} = \int_{z=0}^z \frac{dz}{u_p}$$

A revisão da literatura mostrou que a quantidade de coque depositado sobre um catalisador depende do tipo de catalisador, da alimentação e das condições de operação (Froment,1976) e/ ou do tempo durante o qual o catalisador esta em contato com a mistura reacional (Wojciechowski, 1968). Como discutido anteriormente, o gasóleo processado pela unidade FCC da REFAP não contém a fração de leves (componentes que destilam entre 221 e 341,3°C), cujas frações mássicas fazem parte dos coeficientes de ajuste da equação empírica de Gross. Provavelmente por esse motivo, a equação proposta por Gross mostrou-se inadequada para ser usada no presente trabalho, como mostra a Tabela 4.7. Assim sendo, foi necessário desenvolver uma equação para o cálculo do coque depositado sobre a partícula.

Expressões que relacionam o depósito de coque com o tempo de contato entre a partícula e a mistura reacional através de funções do tipo potência, exponencial e hiperbólica, foram consideradas apropriadas para algumas situações específicas (Weekman, 1968, 1969 e 1970; Nace, 1971; Jacob, 1976). Dessa maneira, procurou-se verificar a validade das mesmas para o presente caso. Os resultados desse estudo podem ser vistos na Tabela 4.8, onde se verifica que os dados se ajustam tanto linearmente como através de uma função hiperbólica com desvio médio em torno de 11%; aproximadamente a metade do desvio previsto por Gross para as constantes cinéticas do modelo de dez lumps. Optou-se pelo ajuste linear.

h) Massa molar média da mistura gasosa

Sendo a massa molar média da mistura gasosa ($\bar{M}$), variável ao longo do comprimento do reator, definida por:

$$\bar{M} = \sum_j \frac{N_j}{N_T} M_j \quad (4.32)$$

TABELA 4.7: Cálculo do coque depositado sobre as partículas através da equação empírica de Gross

CASO	t calculado (s)	Coque prod (kg/s)	Partícula (kg/s)	$P_h \times 100$	$N_h \times 100$	$C_{Ah} \times 100$	$A_h \times 100$	a	Coque calc (kg/s)	desvio (%)
1	2,39	1,48	136,75	46,73	31,79	5,34	16,13	0,6328	0,329	77,7
2	2,7	1,64	132,03	51,76	29,83	4,2	14,21	0,6185	0,318	80,6
3	2,91	1,22	143,07	52,17	29,54	4,17	14,13	0,6189	0,350	71,4
4	2,94	1,42	120,25	52,56	27,56	5,84	14,03	0,6519	0,311	78,0
5	2,9	1,41	139,37	48,46	31,2	5,15	15,19	0,6305	0,347	75,4
7	2,35	1,36	146,59	55,9	27,1	4,29	12,71	0,6269	0,348	74,4
8	2,48	1,17	173,31	54,08	28,28	4,42	13,22	0,6258	0,416	64,4
9	2,45	1,29	148,50	48,98	29,1	6,84	15,07	0,6642	0,377	70,8
10	2,65	0,96	148,12	48,95	31,22	5,26	14,58	0,6313	0,363	62,2
11	2,63	1,32	164,07	58,44	27,9	2,05	11,61	0,5870	0,373	71,6
12	2,51	1,31	123,50	53,12	28,14	5,26	13,47	0,6399	0,304	76,7
13	2,6	1,39	138,04	53,35	25,73	7,28	13,64	0,6805	0,363	73,8
14	2,65	1,57	145,61	52,9	27,64	5,6	13,86	0,6476	0,366	76,7
15	2,93	1,56	131,74	51,44	32,33	2,96	13,28	0,5891	0,308	80,3
16	2,79	1,66	145,91	53,11	26,76	6,43	13,7	0,6636	0,380	77,1
17	2,65	1,63	139,53	53,99	25,35	7,47	13,19	0,6841	0,371	77,3
18	2,26	1,76	145,32	53,79	25,94	6,88	13,4	0,6731	0,368	79,1
19	3,59	1,79	143,72	54	25,1	7,69	13,21	0,6885	0,408	77,3
20	2,67	2,10	166,35	54,25	24,75	7,85	13,15	0,6921	0,448	78,7
21	3,25	1,91	135,48	53,47	27,01	6,12	13,4	0,6574	0,360	81,2
22	2,71	1,79	160,36	54,12	24,93	7,76	13,18	0,6901	0,432	75,8
23	2,8	2,13	143,23	53,5	27,01	6,05	13,44	0,6563	0,369	82,6
24	3,44	1,94	157,73	53,99	25,24	7,46	13,3	0,6844	0,442	77,2
25	2,71	1,89	165,71	53,47	27,11	5,72	13,7	0,6511	0,421	77,7
Média										75,8

TABELA 4.8: Ajuste dos dados da unidade a uma equação para o depósito de coque sobre o catalisador.

Caso	t (s)	c_c^* (unidade)	$A = \ln(c_c)/t$	$c_c = \exp(At)$	Desvio % com relação a função exponencial	$B = c_c/t$	$c_c = B t$	Desvio % com relação a função linear	$G = (c_c - 1)/t$	$c_c = 1 + Gt$	Desvio % com relação a função hiperbólica
1	2,17	6,01	0,83	4,63	23,00	2,77	5,10	15,11	2,31	5,23	13,03
2	2,51	5,99	0,71	5,88	1,79	2,39	5,90	1,49	1,99	5,89	1,68
3	2,31	4,21	0,62	5,11	21,34	1,82	5,43	29,00	1,39	5,50	30,64
4	2,46	3,75	0,54	5,68	51,44	1,52	5,78	54,23	1,12	5,79	54,46
5	2,90	5,99	0,62	7,75	29,34	2,07	6,82	13,82	1,72	6,65	11,01
6	2,37	5,90	0,75	5,33	9,67	2,49	5,57	5,56	2,07	5,62	4,80
7	2,34	5,71	0,75	5,22	8,62	2,44	5,50	3,65	2,01	5,56	2,66
8	2,81	5,56	0,61	7,27	30,77	1,98	6,61	18,82	1,62	6,47	16,44
9	2,60	6,16	0,70	6,27	1,77	2,37	6,11	0,77	1,99	6,07	1,55
10	2,98	5,21	0,55	8,20	57,35	1,75	7,01	34,47	1,41	6,81	30,62
11	2,74	6,14	0,66	6,92	12,71	2,24	6,44	4,91	1,88	6,34	3,22
12	2,47	5,18	0,67	5,72	10,41	2,10	5,81	12,10	1,69	5,81	12,19
13	2,54	5,77	0,69	6,01	4,14	2,27	5,97	3,49	1,88	5,95	3,08
14	2,41	5,38	0,70	5,48	1,90	2,23	5,67	5,31	1,82	5,70	5,85
15	2,59	5,23	0,64	6,23	19,02	2,02	6,09	16,43	1,63	6,05	15,59
16	2,38	5,55	0,72	5,37	3,30	2,33	5,60	0,82	1,91	5,64	1,55
17	2,28	5,82	0,77	5,00	14,07	2,55	5,36	7,90	2,11	5,44	6,50
18	2,16	6,73	0,88	4,60	31,72	3,12	5,08	24,54	2,65	5,21	22,62
19	2,42	6,95	0,80	5,52	20,56	2,87	5,69	18,14	2,46	5,71	17,78
20	2,47	7,48	0,82	5,72	23,54	3,03	5,81	22,37	2,62	5,81	22,31
21	2,38	6,27	0,77	5,37	14,40	2,63	5,60	10,76	2,21	5,64	10,11
22	2,47	6,19	0,74	5,72	7,61	2,51	5,81	6,19	2,10	5,81	6,11
Média			0,71		14,24	2,35		11,43	1,95		10,56

* c_c - coque depositado sobre a partícula, $(\text{kg}_c/\text{kg}_{\text{gasóleo}}) \times 100$

onde:

M_j - peso molecular da fração j

N_j - vazão molar da fração j , kmol/s

N_T - vazão molar total, kmol/s

Então:

$$\frac{d\bar{M}}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\sum_j \frac{N_j}{N_T} M_j \right) = \sum_j M_j \frac{d}{dz} \left(\frac{N_j}{N_T} \right)$$

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{N_j}{N_T} \right) = \left(N_T \frac{dN_j}{dz} - N_j \frac{dN_T}{dz} \right) \frac{1}{N_T^2}$$

Mas:

$$N_j = w_g c_j$$

$$N_T = \sum_j N_j = w_g \sum_j c_j$$

Assim:

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{N_j}{N_T} \right) = \frac{1}{\left(\sum_j c_j \right)^2} \left[\sum_j c_j \frac{dc_j}{dz} - c_j \sum_j \frac{dc_j}{dz} \right]$$

$$\text{Logo: } \frac{d\bar{M}}{dz} = \frac{M_j}{\left(\sum_j c_j \right)^2} \left[\sum_j c_j \frac{dc_j}{dz} - c_j \sum_j \frac{dc_j}{dz} \right] \quad (4.33)$$

Sendo dc_j/dz dada pela equação (4.6).

i) Queda de pressão no reator

A equação oriunda do balanço de momentum possui um termo que reflete a queda de pressão causada pelo atrito do gás e partículas com as paredes do reator. São duas parcelas, ambas calculadas a partir de equações empíricas. Theologos (1993), por exemplo, supôs tubo liso e calculou o fator de fricção para o gás pela equação de Blasius e o fator de fricção para o sólido pela equação de Yang (1978).

A queda de pressão entre a base e o topo do riser, média para os 25 casos estudados, é 0,28 atm, como mostra a Tabela 4.9. Esse valor, correspondente a 13,5% da pressão média na base, inviabiliza o uso de equações empíricas, cujos erros estão nessa ordem de grandeza. Assim sendo, optou-se por considerar variação linear para a pressão entre a base e o topo, com os coeficientes da equação ajustados pelos valores médios da Tabela 4.9.

TABELA 4.9: Queda de pressão ao longo do riser

Caso	Pressão na base (atm)	Pressão no topo (atm)	ΔP
1	1,63	1,45	0,18
2	2,28	2,05	0,23
3	2,34	2,06	0,25
4	2,35	2,08	0,27
5	1,66	1,50	0,16
6	1,73	1,52	0,21
7	1,73	1,52	0,21
8	2,16	1,81	0,35
9	1,68	1,54	0,14
10	1,73	1,45	0,28
11	1,80	1,60	0,20
12	1,92	1,69	0,23
13	1,94	1,69	0,25
14	2,25	2,04	0,21
15	2,30	2,08	0,22
16	2,27	2,06	0,21
17	2,25	1,98	0,27
18	1,92	1,71	0,21
19	2,29	2,03	0,26
20	2,20	1,78	0,42
21	2,17	1,79	0,38
22	2,04	1,64	0,40
23	2,30	1,87	0,43
24	2,34	1,80	0,54
25	2,39	1,82	0,57
Média	2,07	1,79	0,28

4.6 SIMULAÇÃO DO RISER

O algoritmo que simula o riser é formado por três subrotinas:

- CARAC, onde é feita a caracterização da alimentação;
- TEMP, onde é calculada a temperatura da base do reator;
- RIS6, onde é calculado o reator.

As subrotinas CARAC e TEMP foram descritas nas seções anteriores. O conjunto de equações diferenciais ordinárias lineares que compõe o modelo do reator foi resolvido com o uso do pacote numérico LSODE (Livermore Solver For Ordinary Differential Equations, versão em dupla precisão de 13 de agosto de 1981), capaz de resolver problemas de valor inicial para sistemas de equações *stiff*. A Tabela 4.10 apresenta seus valores iniciais ou a equação usada para calculá-lo.

TABELA 4.10: Valores iniciais para as equações diferenciais que integram o modelo do riser

VARIÁVEL	VALOR INICIAL
Massa molar média da mistura reacional	$\bar{M}_{z=0} = \sum_j f_j M_j$
Massa específica da mistura gasosa	$\rho_{z=0} = \frac{P_{z=0} \bar{M}_{z=0}}{R T_{z=0}}$
Fração de vazios	$\varepsilon_{z=0} = \frac{w_g \rho_p}{w_g \rho_p + w_p \rho_g}$
Velocidade dos gases	$u_{g,z=0} = \frac{w_g}{\rho_{g,z=0} A \varepsilon_{z=0}}$
Velocidade da partícula	$u_{p,z=0} = \frac{w_p}{\rho_p A (1 - \varepsilon_{z=0})}$
Pressão	A pressão na base do reator é dado de entrada
Temperatura	A temperatura na base do reator é calculada pela subrotina TEMP, sendo considerada dado de entrada na subrotina que calcula o reator.
Concentrações iniciais dos dez pseudo-componentes	As concentrações iniciais dos dez pseudo-componentes são calculadas pela subrotina CARAC, sendo considerados dados de entrada na subrotina que calcula o reator.
Tempo de contato	É nulo na base do reator.

As figuras 4.6 a 4.14 mostram o comportamento das diversas variáveis ao longo do reator. Pode-se observar que a maior parte das reações de craqueamento ocorrem na primeira terça parte do reator, o que ocasiona variações bruscas da temperatura, frações de volume ocupadas pelo gás e pelo sólido, velocidades do gás e sólido, além da massa molar média da mistura gasosa nos primeiros 10m de reator.

A Figura 4.6 mostra a variação da temperatura ao longo do reator. Comportamento semelhante ao das Figuras 4.7 e 4.8 foi registrado em um reator industrial para as frações de volume ocupado pelo gás e sólido (Theologos e Markatos, 1993) e ao da Figura 4.9 para a velocidade de ambas as fases (Viitanen, 1993).

Como era previsto, a massa molar média da mistura reacional (Figura 4.10) e as concentrações dos componentes pesados (Figura 4.11) diminuem ao longo do reator, enquanto a concentração das frações leves cresce (Figura 4.12).

A conversão total (Figura 4.13), coerentemente, aumenta ao longo do reator. Aumentando-se gradativamente a relação catalisador /óleo, mantidas as demais condições operacionais, atinge-se um ponto de máximo na produção de gasolina, como mostra a Figura 4.14. Este comportamento é devido, provavelmente, ao sobrecraqueamento da gasolina causado pela elevação da temperatura (maior quantidade de catalisador, maior carga térmica).

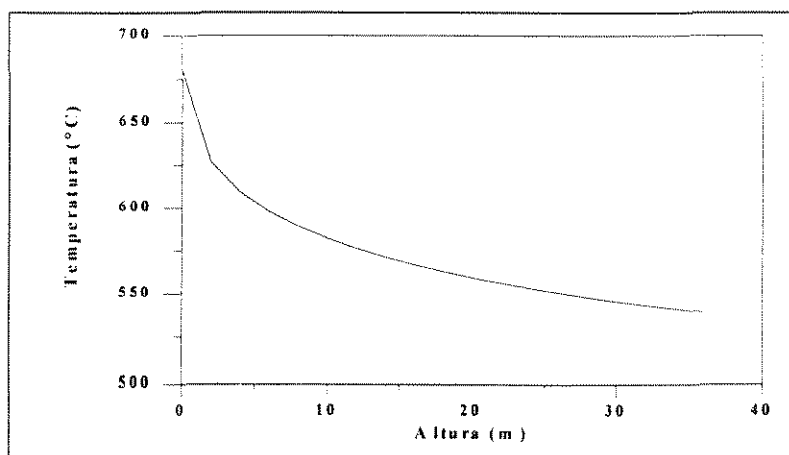


FIGURA 4.6: Variação da temperatura ao longo do riser

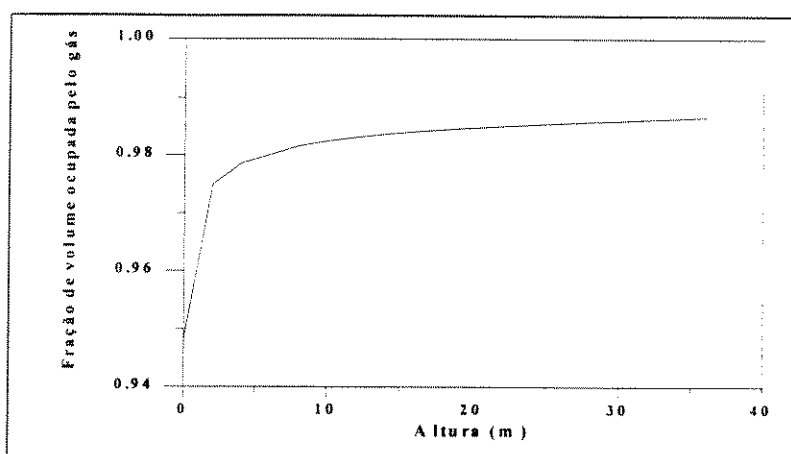


FIGURA 4.7: Fração de volume ocupada pelo gás ao longo do riser

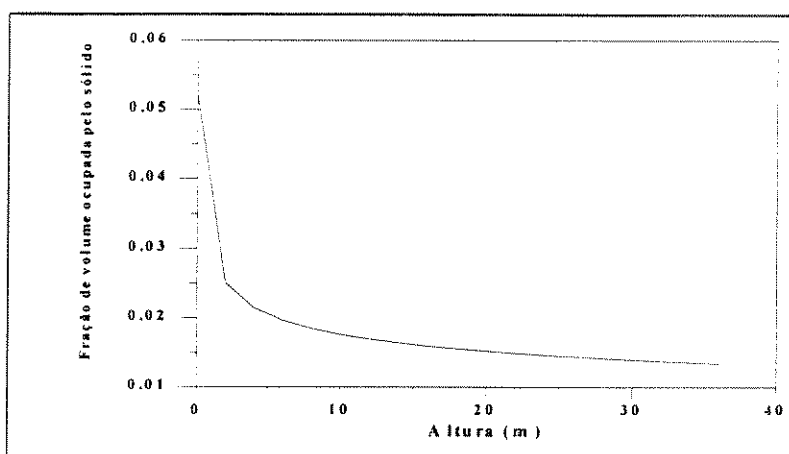


FIGURA 4.8: Fração de volume ocupada pelo sólido ao longo do riser

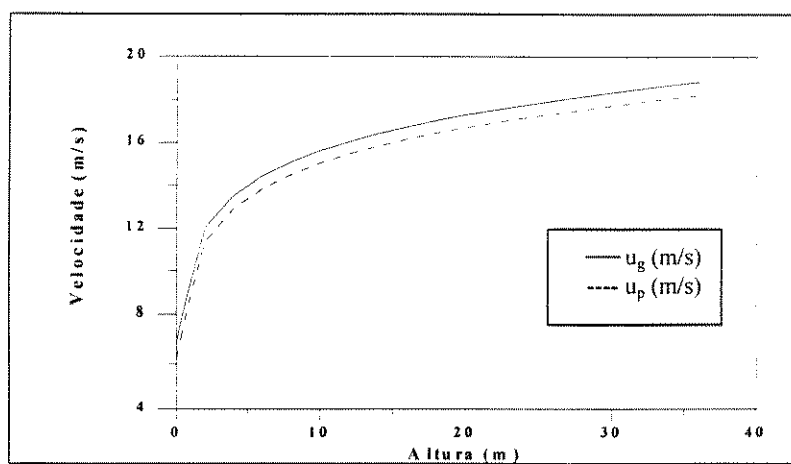


FIGURA 4.9: Velocidades do gás e do sólido ao longo do riser

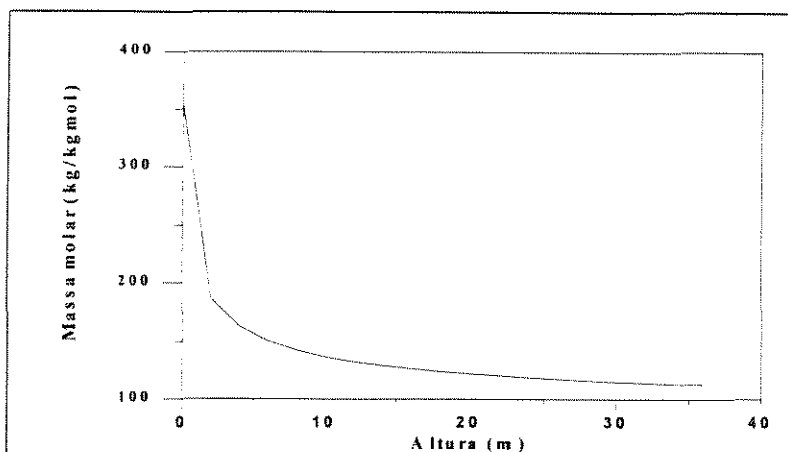


FIGURA 4.10: Massa molar média da mistura ao longo do riser

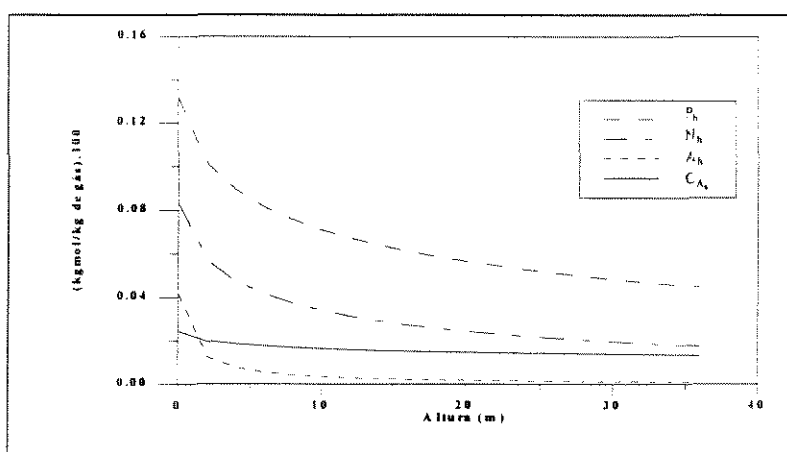


FIGURA 4.11 : Concentração dos componentes pesados ao longo do riser

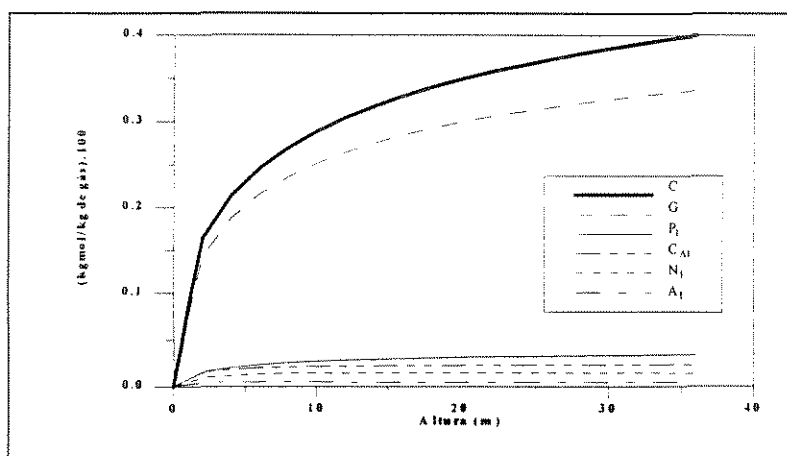


FIGURA 4.12: Concentração dos componentes leves ao longo do riser

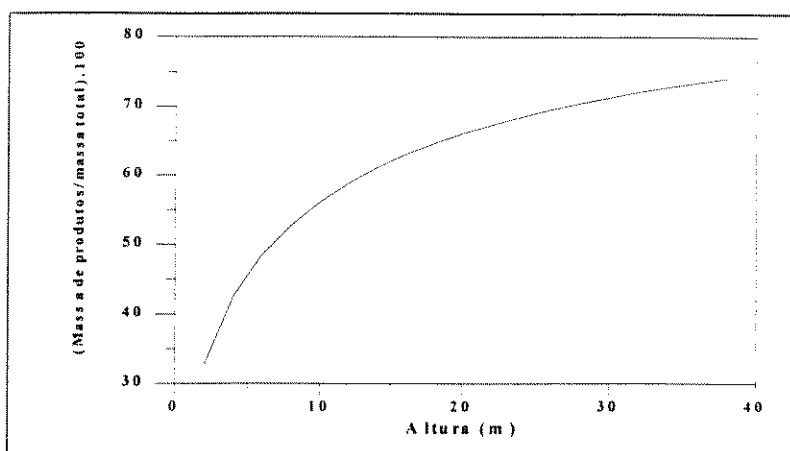


FIGURA 4.13: *Conversão total*

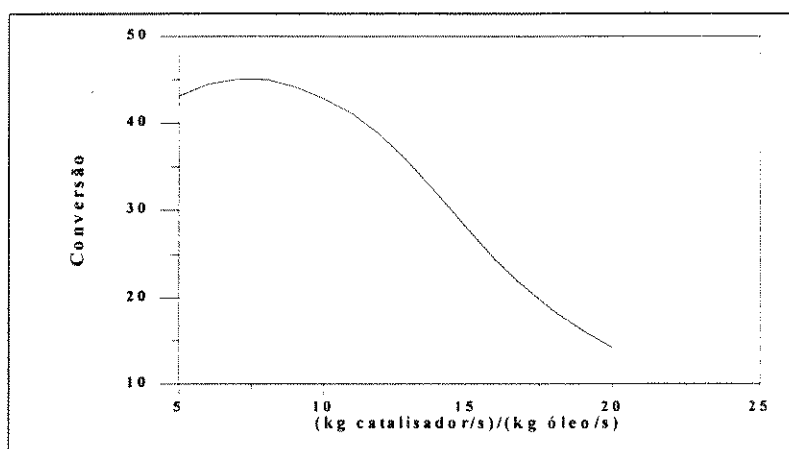


FIGURA 4.14: *Influência da relação catalisador / óleo na conversão em gasolina*

A Tabela 4.11, a seguir, permite comparar as percentagens em massa de produtos (kg/ kg de óleo) calculadas com o uso do modelo e as obtidas na unidade. Observa-se um desvio médio de 11,1% nos valores previstos para a produção de gasolina (Figura 4.15), valor considerado satisfatório, pois a patente de Gross prevê um erro de até 20% nas constantes cinéticas quando se emprega um catalisador diferente daquele usado nos experimentos.

TABELA 4.11: Comparação entre os valores calculados para os produtos do riser e os lidos na unidade

Caso	Gasolina			Óleo Leve			Gases (por diferença)			Fração pesada			Gases (pela fórmula de Gross)		
	Calculado	Prod	Desvio %	Calculado	Prod	Desvio %	Calculado	Prod	Desvio %	Calculado	Prod	Desvio %	Calculado	Prod	Desvio %
1	37,91	40,33	6,38	13,29	12,59	5,56	9,19	15,46	40,56	34,28	17,88	91,72	13,08	15,46	15,39
2	42,58	41,05	3,59	13,75	16,91	18,69	7,00	15,80	55,70	29,41	14,74	99,53	13,17	15,80	16,65
3	42,22	44,88	6,30	13,73	15,59	11,93	7,14	15,97	55,29	29,85	14,41	107,15	13,12	15,97	17,85
4	42,28	44,70	5,72	13,73	16,04	14,40	7,36	15,60	52,82	30,06	14,59	106,03	13,14	15,60	15,77
5	38,36	41,93	9,31	13,22	15,59	15,20	7,39	15,31	51,73	35,16	16,27	116,10	12,36	15,31	19,27
6		40,32			15,33			15,51			16,76			15,51	
7	40,20	44,07	9,63	13,63	14,60	6,64	8,97	17,35	48,30	31,24	13,55	130,55	13,60	17,35	21,61
8	42,25	49,04	16,07	13,92	14,59	4,59	10,55	17,63	40,16	26,66	14,26	86,96	15,23	17,63	13,61
9	40,71	48,88	20,07	13,70	11,05	23,98	11,03	18,17	39,30	28,92	12,72	127,36	14,89	18,17	18,05
10	42,98	47,86	11,35	13,83	10,54	31,21	11,09	17,32	35,97	25,52	12,58	102,86	15,82	17,32	8,66
11	41,46	50,10	20,84	13,87	11,84	17,15	8,40	19,32	56,52	28,50	10,52	170,91	14,11	19,32	26,97
12	40,40	45,77	13,29	13,46	15,44	12,82	7,43	13,54	45,13	32,56	15,69	107,52	12,84	13,54	5,17
13	41,35	45,88	10,96	13,72	17,44	21,33	9,51	16,08	40,86	29,62	12,10	144,79	14,11	16,08	12,25
14	41,46	46,22	11,48	13,68	15,22	10,12	8,53	14,40	40,76	30,20	14,54	107,70	13,56	14,40	5,83
15	42,10	43,89	4,25	13,50	14,93	9,58	7,41	14,84	50,07	30,18	15,65	92,84	13,11	14,84	11,66
16	41,75	46,15	10,54	13,69	13,58	0,81	8,73	14,69	40,57	29,94	15,66	91,19	13,65	14,69	7,08
17	41,22	47,70	15,72	13,54	14,05	3,63	7,93	17,20	53,90	31,78	12,75	149,25	13,05	17,20	24,13
18	38,47	48,68	26,54	13,19	13,23	0,30	7,35	16,42	55,24	36,06	12,27	193,89	11,97	16,42	27,10
19	40,93	46,92	14,63	13,51	17,78	24,02	7,91	16,10	50,87	32,31	12,34	161,83	12,90	16,10	19,88
20	40,70	40,28	1,03	13,58	12,83	5,85	9,44	18,06	47,73	31,46	9,41	234,33	13,53	18,06	25,08
21	39,73	39,76	0,08	13,34	14,53	8,19	7,53	15,58	51,67	33,90	13,57	149,82	12,52	15,58	19,64
22	41,36	52,99	28,12	13,77	6,07	126,85	11,64	17,99	35,30	27,99	13,46	107,95	15,22	17,99	15,40
23	42,09	45,04	7,01	13,72	12,43	10,38	9,05	17,07	46,98	29,06	14,36	102,37	14,06	17,07	17,63
24	41,29	49,51	19,91	13,67	12,69	7,72	10,06	18,41	45,36	29,68	11,07	168,11	14,21	18,41	22,81
25	41,71	50,54	21,17	13,77	13,19	4,40	9,72	18,71	48,05	28,79	12,26	134,83	14,32	18,71	23,46
Média	41,36	45,70	11,15	13,69	13,92	10,25	8,63	16,10	47,89	30,00	13,57	112,03	13,55	16,10	17,74

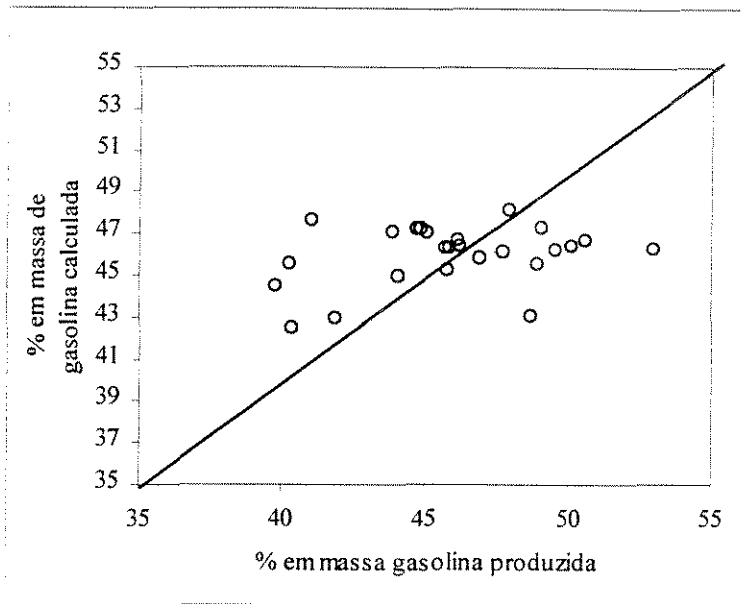


FIGURA 4.15: Comparação entre os valores calculados e os valores lidos na unidade para a quantidade de gasolina produzida.

O modelo cinético de dez lumps foi construído com base na hipótese de que a massa molar do lump não varia ao longo do reator. Ou seja, o pseudo-componente P_h que entrar no reator com 420 kg / kgmol e não sofrer reação química irá integrar a fração de pesados na saída do reator com o mesmo peso molecular, e o valor médio calculado para a fração será em torno de 350 kg / kgmol. As consequências dessa simplificação aparecem nos altos desvios obtidos quando se tenta comparar os pesados não reagidos (do modelo) com a fração mais pesada oriunda do riser, o chamado óleo clarificado, cujo peso molecular médio é 280.6 kg / kgmol.

O peso molecular médio da fração de leves não reagidos (174 kg / kgmol) está próximo do valor médio da fração chamada óleo leve de reciclo (185 kg / kgmol) e os desvios percentuais entre os valores calculados e os obtidos na unidade são aceitáveis.

O GLP (gás liquefeito de petróleo) é uma mistura de propeno, propano, iso-butano, n-butano e butenos com peso molecular médio em torno de 49kg / kgmol. Há duas maneiras diferentes de calcular a quantidade produzida de GLP. A primeira por diferença entre a quantidade produzida do grupo C e a quantidade de coque depositado sobre a partícula, cujo desvio médio é de 47,9%. A segunda é através da fórmula empírica sugerida por Gross para o cálculo dos componentes com no máximo cinco carbonos, cujo desvio percentual é da ordem de 17,7%, quando se somam os componentes com até quatro carbonos:

$$L^i = (a^i G + b^i G) \left(a_{P_i}^i P_{l_o} + a_{N_i}^i N_{l_o} + a_{A_i}^i A_{l_o} + a_{C_{Al}}^i C_{Al_o} + a_{P_h}^i P_{h_o} + a_{N_h}^i N_{h_o} \right) \quad (4.34)$$

L^i = componentes gasosos com até cinco carbonos produzidos no riser

$i = C_1, C_2, \dots$

$P_{l_o}, N_{l_o} \dots$ = fração em massa de cada componente no gasóleo que alimenta o riser

G, C = fração em massa dos grupos da gasolina e do coque na corrente da saída

a^i, b^i, a_p^i = parâmetros da equação que podem ser encontrados na Tabela A.3 do Anexo.

Deve-se registrar que os valores chamados “obtidos na unidade” foram calculados na empresa após a torre fracionadora que sucede o reator, significando que a eficiência da torre esta indiretamente incluída nesses resultados. Esse fato contribui para com os altos desvios obtidos na produção de óleo clarificado, pois a eficiência da torre é considerada baixa para a separação das frações mais pesadas, estando o óleo clarificado contaminado com frações mais leves.

4.7 COMENTÁRIOS FINAIS

Apesar de suas constantes terem sido obtidas em 1979 com catalisadores que se diferenciavam muito dos utilizados atualmente, empregando um gasóleo que continha compostos leves, o modelo de Jacob et al pode ser usado para prever com desvios aceitáveis a produção de gasolina, óleo leve, e gases. Existe, no entanto, a necessidade de desenvolver uma fórmula empírica para o cálculo do coque depositado sobre as partículas.

O cálculo da temperatura na base do reator, embora não considere a presença simultânea de gases, líquido e sólidos nesta região, simplifica adequadamente o problema, com desvios médios de 7,9%. Devido a falhas na leitura da temperatura na Unidade (coque depositado sobre os poços dos termopares e mal funcionamento freqüente dos mesmos), não é possível saber exatamente se, nos casos em que os desvios estão muito acima da média, o problema reside no modelo, na leitura ou em ambos. Entretanto, o baixo desvio médio aponta na direção de problemas com a leitura.

Dentre as hipóteses simplificativas utilizadas no presente trabalho, aquela que está mais distante da realidade é a que considera o fluxo do reator pistonado. No entanto, tal simplificação mostrou-se adequada aos propósitos desse estudo, permitindo a construção de um modelo para o

riser capaz de reproduzir o comportamento do reator industrial e simples o suficiente para integrar um pacote de simulação da unidade.

As principais contribuições desse trabalho para o modelo do riser são:

- a caracterização do gasóleo que alimenta o reator a partir de dados rotineiramente disponíveis nas refinarias calculando, especificamente para esse gasóleo, a temperatura na base do reator e o calor envolvido nas reações que integram o modelo de Jacob et al;
- integrar ao modelo a variação, ao longo do comprimento do reator, da massa específica da mistura reacional, das velocidades dos gases e das partículas e da massa molar média da mistura reacional.

5.1 INTRODUÇÃO

O regenerador é um reator de leito fluidizado onde ocorre a combustão do coque depositado sobre o catalisador durante as reações de craqueamento catalítico. Chama-se coque um sólido de fórmula geral CH_n , com n variando entre 0,4 e 1,0. A quantidade de hidrogênio associada ao carbono dependerá da eficiência da operação de stripping (de Lasa, 1982) e do gasóleo que foi craqueado (Ford et al, 1977), podendo ser determinada através de um balanço de oxigênio no reator (Sadeghbelgi, 1991).

O hidrogênio presente no coque será convertido a vapor, e o carbono pode ser convertido tanto a monóxido como a dióxido de carbono. Sendo o calor liberado pela formação do dióxido, aproximadamente, três vezes maior que o liberado pela formação do monóxido, a relação entre as quantidades produzidas destes gases determina o balanço térmico (Arbel et al, 1995). Ambos são formados na superfície do catalisador, mas parte do monóxido continua reagindo, tanto na superfície como na fase gasosa, produzindo mais dióxido (Arthur, 1951; Weisz, 1966; Morley et al, 1986).

Sabe-se que a combustão do coque, nas condições em que operam os regeneradores, é um processo controlado pela cinética (raio da partícula inferior a 0,01m e depósito de coque inferior a 6% em peso - Weisz e Goodwin, 1963). É deste assunto que trata a próxima seção.

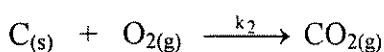
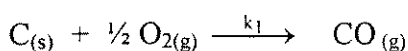
5.2 CINÉTICA DA COMBUSTÃO DO COQUE DE FCC

Um dos primeiros trabalhos publicados nesta área foi o de Arthur (1951). O autor estudou as reações que ocorrem na superfície do catalisador, a temperaturas entre 460 e 900°C, em condições para as quais a reação de formação do CO₂ a partir de CO é inibida. Estabeleceu que a proporção entre as concentrações destes dois gases (CO/CO₂), na corrente de produtos, cresce exponencialmente com a temperatura.

Posteriormente, Weisz e Goodwin (1966a e 1966b) observaram que, na ausência de controle difusivo, a taxa da reação heterogênea é independente da fonte e da estrutura do coque, sendo (para o coque depositado sobre catalisador de sílica-alumina amorfa) qualitativa e quantitativamente parecida com a combustão do grafite puro. Demonstraram que a reação é de primeira ordem com relação ao carbono e ao oxigênio, podendo ser catalisada por metais de transição. Hano e colaboradores (1975) obtiveram resultados qualitativos semelhantes aos de Weisz e Goodwin para coque depositado sobre zeólito e o trabalho de Ford et al (1977) confirma a ação catalítica de metais.

Krishna e Parkin (1985), trabalhando em uma planta piloto, obtiveram uma relação de primeira ordem para os dois reagentes envolvidos na reação heterogênea. No entanto, as constantes de taxa não foram fornecidas pelos autores.

A análise dos trabalhos anteriormente citados permite concluir que as reações heterogêneas, responsáveis pelo consumo de carbono, são de primeira ordem com relação ao carbono e a pressão parcial de oxigênio, ou seja:



$$-\frac{dy_c}{dt} = (k_1 + k_2) y_c p_{O_2} = k_s y_c p_{O_2}$$

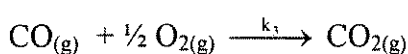
onde:

y_c - kg de coque / kg de catalisador

p_{O_2} - pressão parcial de oxigênio

k_s - constante de taxa descrita pela equação de Ahrenius cujos parâmetros, determinados por diversos autores, estão resumidos no Tabela 5.1.

A reação homogênea (transformação do monóxido em dióxido de carbono na fase gasosa) envolve radicais livres e é inibida pela presença de superfícies, inclusive a do catalisador, o que dificulta seu estudo em reatores pequenos onde a influência das paredes é grande. O grau de inibição é função do diâmetro e da temperatura do catalisador, bem como da concentração do monóxido (Arbel et al, 1995). Krishna e Parkin (sup. cit.) propuseram a seguinte equação cinética para esta reação:



$$\frac{d(\text{CO})}{dt} = -k_3 p_{\text{CO}} (p_{\text{O}_2})^{1/2}$$

onde:

p_{CO} - pressão parcial de monóxido de carbono

k_3 - constante de taxa descrita pela equação de Arhenius, cujos parâmetros não foram fornecidos pelos autores.

TABELA 5.1: Parâmetros cinéticos para a reação de combustão do carbono na superfície do catalisador

AUTOR	MATERIAL	TEMPERATURA	FATOR DE FREQUÊNCIA (atm . min) ⁻¹	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (cal / gmol)
HANO, 1975	coque sobre zeolito	400 a 760°C	$1,8 \times 10^7$	26 200
WEISZ, 1966	coque sobre catalisador amorfo	400 a 650°C	$4,0 \times 10^7$	$36\,700 \pm 1\,600$
PANSING, 1956	coque sobre catalisador amorfo	498 a 580°C		35 000

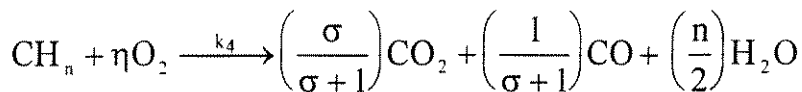
Avidan e Shinar (1990) registraram uma energia de ativação da ordem de 70 kcal/ mol para a reação homogênea, sendo a mesma de primeira ordem com relação a ambos os reagentes:

$$\frac{d(\text{CO})}{dt} = -k_3 p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}$$

Pouca informação foi encontrada para a reação de oxidação do monóxido nos poros do catalisador. Existe o registro de cinética de primeira ordem para ambos reagentes (Arbel et al, 1995).

Existem duas formas diferentes de abordar o estudo cinético da combustão do coque de FCC. A primeira delas vem sendo tratada no presente trabalho e considera, separadamente, as três reações envolvidas. A segunda, considera uma equação global para a taxa da reação, cujos parâmetros são calculados a partir das concentrações de oxigênio, monóxido e dióxido de carbono nos produtos da reação.

Nesta segunda linha, encontram-se na literatura os trabalhos de Hugo de Lasa e colaboradores (1981a, 1981b):



onde:

$$\eta = \frac{\sigma + 0,5}{\sigma + 1} + \frac{n}{4}$$

$$\sigma = \frac{\text{mol de CO}_2}{\text{mol de CO}}$$

assim:

$$-\frac{dy_c}{dt} = k_4 y_c p_{\text{O}_2}$$

Para a constante cinética (k_4), descrita pela equação de Arrhenius, foram usados os resultados de Hano (1975). A relação molar entre CO_2 e CO formados foi obtida pela equação de Arthur (1951), que é válida para temperatura inferiores a 530°C . A mesma relação foi calculada para temperaturas superiores através de uma correlação empírica, obtida com os dados de um regenerador de porte industrial:

$$\sigma = 1 + 0,001797(T - 803) \text{ onde } T, \text{ temperatura, é dada em graus Kelvin.}$$

Também a reação de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$) poderia ocorrer no regenerador. No entanto, Ford et al (1977) verificaram que esta não ocorre significativamente a temperaturas inferiores a 705°C . Além disto, os mesmos autores constataram que a reação de formação de água é entre cinco e dez vezes mais rápida que as reações de combustão do carbono.

A cinética das reações de combustão, como pode ser visto, foi amplamente estudada. As constantes encontradas pelo diversos autores, no entanto, não podem ser usadas antes de uma análise criteriosa das condições para as quais foram obtidas, devido a comprovada ação catalítica de alguns metais que se depositam sobre o catalisador, do próprio catalisador, dos possíveis efeitos de parede e de promotores de combustão. Constantes adequadas a casos específicos devem ser determinadas experimentalmente.

Apesar disto, seus valores não diferem o suficiente para impedir que se construa um modelo capaz de reproduzir o comportamento de um determinado regenerador. Este é o tema que passa a ser discutido.

5.2 MODELOS PARA O REGENERADOR ENCONTRADOS NA LITERATURA *

Em um reator de leito fluidizado existem pelo menos quatro regiões distintas que podem influir significativamente na conversão global. Encontram-se na literatura uma série de trabalhos cujo objetivo é averiguar a conveniência de incluir, ou não, cada uma destas regiões em um modelo para o regenerador. São elas:

- o leito denso;
- a região próxima a grade de distribuição, onde se formam jatos que penetram no leito até uma determinada altura;
- o freeboard;
- acoplamento riser -regenerador (em unidades nas quais gás e sólidos são transportados juntos até o leito denso, existe a possibilidade que ocorra conversão de carbono antes mesmo da entrada no regenerador -de Lasa et al, 1981a).

O primeiro trabalho da série (Lasa e Grace, 1979) é dedicado à região do freeboard. Os autores desenvolveram um modelo de fluxo pistonado adiabático para gás e sólido, negligenciando as reações que ocorrem nos ciclones. Seus resultados foram comparados com os dados coletados em um reator de escala industrial. Concluíram que o freeboard, por propiciar um contato adicional entre gás e sólido, tem influência significativa no desempenho do reator, chegando a alterar a temperatura calculada para o estado estacionário do leito denso.

Também em 1979 foi veiculado o trabalho de Errazu et al, que trata da modelagem do regenerador levando em consideração a região próxima ao distribuidor. O gás que atravessa a

* A tabela A.5 do Anexo apresenta um resumo da bibliografia encontrada para o regenerador.

grade penetra no leito na forma de jatos. Tais jatos foram considerados de tamanho constante, em fluxo pistonado e sem reação química, pois apresentam baixa concentração de sólidos. O leito denso foi separado em emulsão e bolhas. Ao comparar seu modelo com um CSTR sem “by pass” de gás concluíram que a inclusão da região da grade e a descrição mais detalhada do leito não são necessárias para uma boa reprodução do comportamento do regenerador em operação na Destilaria La Plata, Argentina.

Também para a Destilaria La Plata, foram testados (de Lasa et al, 1981a) cinco diferentes modelos de reator de leito fluidizado. Os autores concluíram que a modelagem tipo CSTR não isotérmico e sem “by pass” é a que melhor representa os dados de conversão global de coque.

Em 1985 Krishna e Parking apresentaram um modelo para o regenerador em que o reator é separado em três regiões: acoplamento regenerador-riser, leito denso e fase diluída. As equações originadas incluem constantes cinéticas e outros parâmetros importantes que não foram publicados.

Kunii e Levenspiel (1990) atualizaram o seu modelo de leito fluidizado borbulhante para partículas finas (pela classificação de Geldart, grupo A com diâmetro entre 30 e 150 μ), estenderam a análise para outros tamanhos de partículas e apresentaram um modelo para a conversão que ocorre na região do freeboard. Os autores assumiram bolhas esféricas com diâmetro constante acompanhadas por ondas. Bolha, névoa e emulsão foram tratadas como regiões separadas, estando as regiões densas próximas das condições mínimas de fluidização. Ignoraram o sólido contido nas bolhas ascendentes e consideraram que os sólidos são ejetados para o freeboard na forma de nuvem e se dispersam progressivamente enquanto retornam ao leito. Nestas condições, a maior porção de sólidos retorna diretamente ao leito e a densidade de sólidos cai exponencialmente no freeboard.

5.3 MODELAGEM DO REGENERADOR

Como pode ser visto, embora muitos modelos mais complexos tenham sido construídos para o regenerador, um modelo tipo CSTR adiabático reproduz adequadamente o comportamento de um regenerador industrial. Maior precisão pode ser obtida quando se modela separadamente o freeboard e o leito denso. Nesta seção será apresentado o modelo desenvolvido no presente trabalho.

5.3.1 Descrição do sistema

O regenerador é um reator de costado cilíndrico com 5,50 m de diâmetro interno e 14,50 m de altura, tangente a tangente, com o topo de forma semicircular e fundo cônico. Na sua parte

superior estão instalados 6 ciclones que coletam e fazem retornar ao leito os finos de catalisador que são arrastados pelos gases. No fundo cônico do regenerador está localizado o distribuidor de ar e acima do plano dos tubos do distribuidor de ar fica situado o coletor de catalisador regenerado ligado ao tubo que transporta o catalisador para a base do riser.

5.3.2 Hipóteses do modelo

Com base nos trabalhos de Hugo de Lasa e colaboradores (Errazu et al, 1979; de Lasa et al, 1981a) realizados para a Destilaria La Plata, anteriormente discutidos, o regenerador foi modelado como um reator CSTR com as seguintes características:

- operação em estado estacionário;
- temperatura homogênea no reator, igual para ambas as fases;
- o ar que alimenta o reator é formado, apenas, por oxigênio (21%, molar) e nitrogênio (79%, molar);
- não há perda de catalisador para a atmosfera;
- o reator perde calor através da parede lateral;
- o calor específico do catalisador e do coque, nesta faixa de temperatura, é constante;
- a fração de hidrogênio presente no coque depositado sobre o catalisador é constante, de modo que o coque pode ser representado pela fórmula CH;
- a corrente gasosa efluente do reator é formada por CO, CO₂, O₂, N₂ e H₂O.

5.3.3 Cinética das reações de combustão

Como visto durante a revisão da literatura, no regenerador ocorrem as seguintes reações:



Assume-se que a reação de formação da água ocorre instantaneamente. A combustão do monóxido de carbono ocorre simultaneamente na fase homogênea e na superfície do catalisador (reações 3a e 3b). As taxas dessas reações serão expressas por (Arbel et al, 1995):

$$r_1 = (1 - \varepsilon) \rho_p k_1 \frac{y_c}{M_q} p_{O_2}$$

$$r_2 = (1 - \varepsilon) \rho_p k_2 \frac{y_c}{M_q} p_{O_2}$$

$$r_3 = k_3 p_{O_2} p_{CO}$$

cujas constantes cinéticas serão calculadas a partir da definição da constante global k_c :

$$k_c = k_1 + k_2$$

com k_c , k_1 e k_2 dadas em $(\text{atm s})^{-1}$

$$k_c = 1,069134 \cdot 10^8 \exp(-34000 / 1,987 T)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \beta_c = 2512 \exp(-12232 / 1,987 T)$$

$$k_1 = \frac{\beta_c k_c}{\beta_c + 1} \quad k_2 = \frac{k_c}{\beta_c + 1}$$

$$k_3 = \chi_{pt} (1 - \varepsilon) \rho_p k_{3c} + \varepsilon k_{3h}$$

$$k_{3c} = 116.625 \exp(-49675 / 1,987 T), \quad \text{em kgmol de CO} / (\text{kg de catalisador} \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^2)$$

$$k_{3h} = 5,22591425 \cdot 10^{14} \exp(127168 / 1,987 T), \quad \text{em kgmol de CO} / (\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{atm}^2)$$

onde:

y_c - kg de coque / kg de catalisador

p_{O_2} - pressão parcial de oxigênio

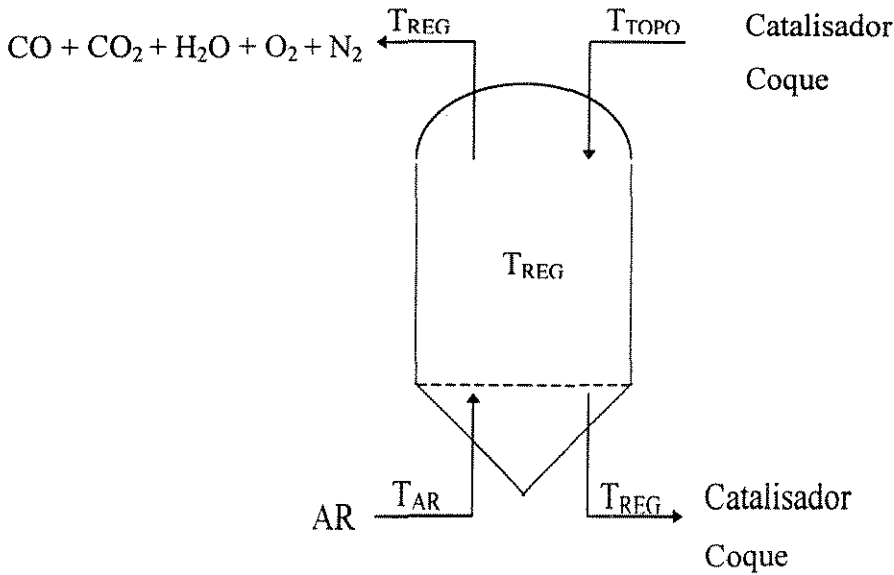
p_{CO} - pressão parcial de monóxido de carbono

M_q - peso molecular do coque, 13,019 kg/ kgmol

χ_{pt} - parâmetro incluído pelos autores com a finalidade de simular a adição de promotores de combustão. No presente trabalho, foi considerado igual a unidade.

Foi feita uma correlação de dados para os 25 casos em estudo, tendo-se verificado a validade dos parâmetros cinéticos para o regenerador da REFAP.

5.3.4 Equações que constituem o modelo do regenerador



Definindo-se:

w_p - vazão mássica de catalisador (kg/s)

w_G - vazão mássica da corrente gasosa efluente do reator (kg/s)

w_{AR} - vazão mássica de ar (kg/s)

W_{N_2} - vazão mássica de nitrogênio (kg/s)

T_{AR} - temperatura do ar de combustão

T_{REG} - temperatura de estado estacionário estabelecida no reator

T_{TOPO} - temperatura com a qual o catalisador desativado é admitido no regenerador, suposta idêntica a temperatura do topo do riser

y_{c_i} - (kg de coque / kg de partícula) admitido junto com o catalisador desativado

y_c - (kg de coque / kg de partícula) retirado do reator junto com o catalisador regenerado.

n_i - vazão molar do componente gasoso i (mol/s)

M_i - massa molar de i

n_{i_e} - vazão molar do componente i na corrente de entrada do regenerador

N - soma de todos n_i

p_{O_2} - pressão parcial de oxigênio no regenerador, calculado por:

$$p_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{N} P$$

P - pressão total no reator

ρ_p - massa específica da partícula de catalisador (kg/m^3)

y_H - fração mássica de hidrogênio no coque

V - volume ocupado pela mistura reacional

a) Balanço material para componentes gasosos:

- para oxigênio:

$$n_{O_2 0} - n_{O_2} + V \left\{ -(1 - \varepsilon) \rho_p \frac{k_1}{2} \frac{y_c}{M_q} p_{O_2} - (1 - \varepsilon) \rho_p k_2 \frac{y_c}{M_q} p_{O_2} - \frac{k_3}{2} p_{O_2} p_{CO} \right\} = 0 \quad (5.1)$$

onde M_q é a massa molar do coque. Definindo-se:

$$A = (1 - \varepsilon) \rho_p \frac{y_c}{M_q}$$

$$B = \frac{P}{N}$$

que substituindo na equação 5.1:

$$n_{O_2} = n_{O_{20}} - V \left\{ A B n_{O_2} \left(\frac{k_1}{2} + k_2 \right) + B^2 n_{CO} n_{O_2} \frac{k_3}{2} \right\} \quad (5.2)$$

E, de modo análogo:

- para o monóxido de carbono:

$$n_{CO} = n_{CO_0} - V \left\{ A B n_{O_2} k_1 + k_3 B^2 n_{CO} n_{O_2} \right\} \quad (5.3)$$

- para o dióxido de carbono:

$$n_{CO_2} = n_{CO_{20}} + V \left\{ A B n_{O_2} k_2 + k_3 B^2 n_{CO} n_{O_2} \right\} \quad (5.4)$$

- para o nitrogênio

$$n_{N_2} = n_{N_{20}} = 0,79 n_{AR} \quad (5.5)$$

A formação de água ocorre consumindo oxigênio do ar e hidrogênio proveniente do coque, assim:

$$n_{H_2O_0} = \frac{w_p}{2} (y_{c_i} - y_c) \frac{y_H}{M_H} \quad (5.6)$$

Desta maneira, a quantidade inicial de oxigênio será:

$$n_{O_{20}} = 0,21 n_{AR} - \frac{n_{H_2O}}{2} \quad (5.7)$$

As concentrações iniciais de dióxido e monóxido de carbono são nulas.

b) Balanço material global:

$$w_{AR} + w_p + w_p y_{c_i} - w_p y_c - w_G - w_p = 0$$

$$w_G = w_{AR} + w_p (y_{c_i} - y_c) \quad (5.8)$$

sendo a conversão do coque dada por:

$$x_c = \frac{y_{c_i} - y_c}{y_{c_i}}$$

A equação 5.8 fornece:

$$x_c = \frac{w_G - w_{AR}}{w_p y_{c_i}} \quad (5.9)$$

Além disso:

$$w_G = n_{CO} M_{CO} + n_{CO_2} M_{CO_2} + n_{H_2O} M_{H_2O} + w_{N_2} + n_{O_2} M_{O_2} \quad (5.10)$$

c) Balanço para o carbono:

$$n_c = n_{c_0} - V \left[(1 - \epsilon) \rho_p \frac{y_c}{M_q} \frac{P}{N} n_{O_2} (k_1 + k_2) \right]$$

$$n_c = n_{c_0} - VABn_{O_2}(k_1 + k_2) \quad (5.11)$$

Mas:

$$n_{c_0} = w_p \frac{y_{c_i}}{M_c} (1 - y_H) \quad (5.12)$$

$$n_c = w_p \frac{y_c}{M_c} (1 - y_H) \quad (5.13)$$

Substituindo 5.12 e 5.13 em 5.11, obtem-se:

$$y_c = \frac{y_{c_i}}{\left\{ 1 + \left[\frac{V\rho_p(1-\varepsilon)}{w_p(1-y_H)} \frac{M_c}{M_q} Bn_{O_2}(k_1 + k_2) \right] \right\}} \quad (5.14)$$

d) Calculo da fração de vazios e do volume do regenerador:

Encontram-se na literatura fórmulas empíricas para o cálculo da altura do leito (como McFarlane et al, 1993). Tais equações fornecem valores incoerentes com os da unidade quando aplicados ao regenerador da REFAP. Desenvolveu-se, então, uma fórmula empírica:

$$V_{reg} = -3,847(w_o / w_{ar}) + 208,11 \quad (5.15)$$

A exemplo de Arbel et al (1995) usou-se a fórmula desenvolvida por King em 1989 para o cálculo da fração de vazios do regenerador:

$$\varepsilon = (u_g + 1) / (u_g + 2) \quad (5.16)$$

onde a velocidade do gás deve ser expressa em m/s

e) Balanço global de energia:

Definindo-se:

T_{REG} - temperatura de estado estacionário no regenerador, tomada como referência

Q_{REAT} - calor gerado pelas reações de combustão

Q_{AR} - calor sensível do ar alimentado no regenerador

Q_{TOPO} - calor sensível que acompanha o catalisador desativado (partícula + coque), oriundo do topo do riser

Q_{REG} - calor sensível do catalisador regenerado (partícula + coque), que deixa o regenerador

Q_G - calor sensível dos produtos gasosos

Q_{LOST} - calor perdido pela parede lateral

A equação do balanço de energia será:

$$Q_{AR} + Q_{TOPO} - (Q_{REG} + Q_G + Q_{LOST}) + Q_{REAT} = 0 \quad (5.17)$$

onde:

$$Q_{AR} = w_{AR} c_{p_{Ar}} (T_{AR} - T_{REG}) \quad (5.18)$$

$$Q_{TOPO} = w_p c_{p_p} (T_{TOPO} - T_{REG}) + w_p y_{c_i} c_{p_q} (T_{TOPO} - T_{REG}) \quad (5.19)$$

Como o catalisador regenerado e os produtos gasosos deixam o reator com temperatura idêntica a do leito, tomada como temperatura de referência:

$$Q_G = Q_{REG} = 0$$

O calor transferido para o ambiente através da parede lateral do regenerador pode ser calculado do mesmo modo que para um cilindro oco (Greankoplis, 1983)

$$Q_{LOST} = \frac{T_{REG} - T_{\infty}}{\frac{1}{h_i A_i} + \frac{d}{K A_w} + \frac{1}{h_e A_e}}$$

onde:

A_e, A_i - área lateral externa e área lateral interna do reator

A_w - área média logarítmica

d - espessura da parede do reator, m

h_i, h_e - coeficientes interno e externo de transferência de calor por convecção,

$$h_e = 1,36 \times 10^{-2} \text{ kcal}/(\text{s m}^2 \text{ } ^\circ\text{C})$$

K - coeficiente de transferência de calor por condução, $3,26 \times 10^{-4} \text{ kcal}/(\text{s m } ^\circ\text{C})$

Em um leito fluidizado, h_i é muito grande de modo que o primeiro termo do denominador pode ser considerado nulo. Assim:

$$Q_{LOST} = \frac{2\pi H (T_{REG} - T_{\infty})}{\frac{\ln(R_e/R_i)}{K} + \frac{1}{h_e R_e}} \quad (5.20)$$

onde:

H - altura do leito do regenerador

T_{∞} - temperatura do ambiente externo ao reator, tomada como 20°C

R_e - raio externo do regenerador

R_i - raio interno do regenerador

O calor gerado pelas reações de combustão (Q_{REAT}) pode ser calculado por:

$$Q_{REAT} = V \left((\Delta H_f)_{CO} r_1 + (\Delta H_f)_{CO_2} r_2 + (\Delta H_f)_{CO_2} r_3 \right) + (\Delta H_f)_{H_2O} n_{H_2O} \quad (5.21)$$

sendo:

$(\Delta H_f)_i$ - entalpia de formação do componente i na temperatura do regenerador, cal/gmol, calculada por (Pilla, 1979):

$$(\Delta H_f)_{i_{REG}} = (\Delta H_f)_{i_{REF}} + \Delta\alpha_i (T_{REG} - T_{REF}) + \frac{\Delta\beta_i}{2} (T_{REG}^2 - T_{REF}^2) + \frac{\Delta\gamma_i}{3} (T_{REG}^3 - T_{REF}^3)$$

onde:

$(\Delta H_f)_{i_{REF}}$ - entalpia de formação do componente i na temperatura de referência. Valor tabelado para 25°C (Pilla - 1979, pg 438)

$\Delta\alpha$, $\Delta\beta$, $\Delta\gamma$ - coeficientes calculados por:

$$\Delta\alpha_i = \sum_i \xi_i \alpha_i (\text{produtos}) - \sum_i \xi_i \alpha_i (\text{reatantes})$$

$$\Delta\beta_i = \sum_i \xi_i \beta_i (\text{produtos}) - \sum_i \xi_i \beta_i (\text{reatantes})$$

$$\Delta\gamma_i = \sum_i \xi_i \gamma_i (\text{produtos}) - \sum_i \xi_i \gamma_i (\text{reatantes})$$

sendo ξ_i o coeficiente estequiométrico do componente i na reação, e α_i , β_i e γ_i tabelados (Pilla - 1979, pg 66).

5.4 SIMULAÇÃO DO REGENERADOR

Devido a existência de multiplicidade do estado estacionário, só foi possível simular o regenerador usando-se o pacote numérico chamado Homotopy, desenvolvido por Secchi e Lage (1988), capaz de resolver sistemas de equações não lineares pelo método da continuação. Foram construídas as seguintes rotinas:

-REGMAIN: parte principal da subrotina que calcula o regenerador, onde estão todos os dados conhecidos (constantes entalpias de formação, parâmetros para as equações de calores específicos, etc...) e os valores iniciais arbitrados para a Homotopy. Chama a Homotopy duas vezes. A primeira com valores iniciais arbitrados para que seja calculada uma solução e a

segunda, usando como valor inicial a solução conhecida, para que sejam calculadas as demais soluções, se existirem.

- REGSUB: nessa subrotina são calculadas as constantes cinéticas, a conversão do coque, as frações molares dos componentes gasosos, o calor gerado e o calor retirado.

-SYSTEM: construída por exigência da Homotopy. Nela estão as equações cuja a solução deve ser encontrada (equações dos balanços de massa e energia).

-JACOBIAN: contruída por exigência da Homotopy. Nela são calculadas as primeiras derivadas das equações dos balanços de massa e energia com relação as variáveis dependentes, formando uma matriz Jacobiana.

-DFPARAM: contruída por exigência da Homotopy. Onde são calculadas as primeiras derivadas das equações dos balanços de massa e energia com relação a variável escolhida como parâmetro.

O modelo desenvolvido para o regenerador, é capaz de reproduzir o comportamento do reator industrial, prevendo com desvios aceitáveis a temperatura de estado estacionário que será estabelecida, como mostra a Tabela 5.2.

A Figura 5.1 foi construída mantendo-se constantes as vazões mássicas de ar e partículas e a fração de coque depositado sobre o catalisador, y_{c_i} . Observa-se que a temperatura no regenerador se eleva a medida que aumenta o calor sensível do catalisador alimentado, como esperado. Além disso, quando a partícula é alimentada com temperatura em torno de 350°C, o estado estacionário pode ser estabelecido a três diferentes temperaturas.

A relação entre a vazão de ar e a temperatura estabelecida no regenerador pode ser vista na Figura 5.2. Verifica-se que a temperatura se eleva enquanto a quantidade de oxigênio está abaixo da estequiométrica; neste ponto começa a decrescer. Isto ocorre porque o ar é alimentado com temperatura inferior a do leito e, uma vez atingida a quantidade estequiométrica, deixa de contribuir para o crescimento do calor gerado pelas reações de combustão e continua retirando calor sensível.

Comportamento semelhante pôde ser registrado quando se aumentou a vazão mássica de catalisador, mantendo-se constantes as demais variáveis, como mostra a Figura 5.3. Enquanto existe oxigênio em excesso, o crescimento da vazão de catalisador é acompanhado pela elevação da temperatura estabelecida no reator, até que o coque depositado sobre as partículas não sofre mais reação e o catalisador começa, somente, a retirar calor sensível do leito.

As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 ilustram a variação da temperatura do regenerador quando se eleva a vazão mássica de partículas. Verifica-se na Figura 5.4 a possibilidade de três temperaturas para o regenerador (350, 406,6 e 537,9°C) quando a vazão mássica de partículas está em torno de 125kg/s. A Figura 5.5 mostra a formação de uma isola, um grupo de soluções isolado no espaço, e a Figura 5.6 a isola propriamente dita coexistindo com um outro ramo de soluções.

TABELA 5.2: Comparação entre as temperaturas calculadas e as lidas na Unidade para a fase densa do regenerador

CASO	TEMP. NA UNIDADE (°C)	TEMP. CALCULADA (°C)	DESVIO, %
2	699,00	774,12	10,75
6	688,50	658,58	4,35
7	677,00	646,08	4,57
8	640,00	637,19	0,44
10	649,40	631,57	2,75
11	653,20	657,97	0,73
12	678,10	727,05	7,22
13	670,80	682,69	1,77
18	692,40	697,24	0,70
20	696,50	698,60	0,30
21	706,50	753,87	6,70
22	694,20	664,20	4,32
23	709,80	756,77	6,62
MÉDIA			3,94

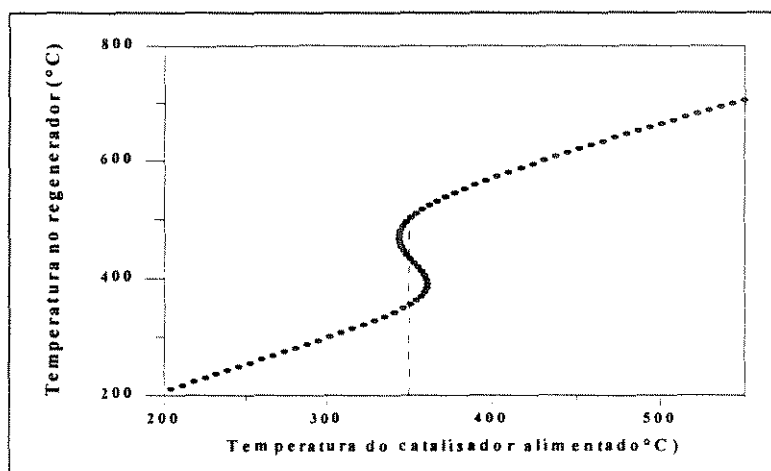


FIGURA 5.1: Relação entre temperatura do catalisador alimentado e a temperatura estabelecida no regenerador, mantendo-se constantes as demais variáveis ($v_{cl} = 0,0125$)

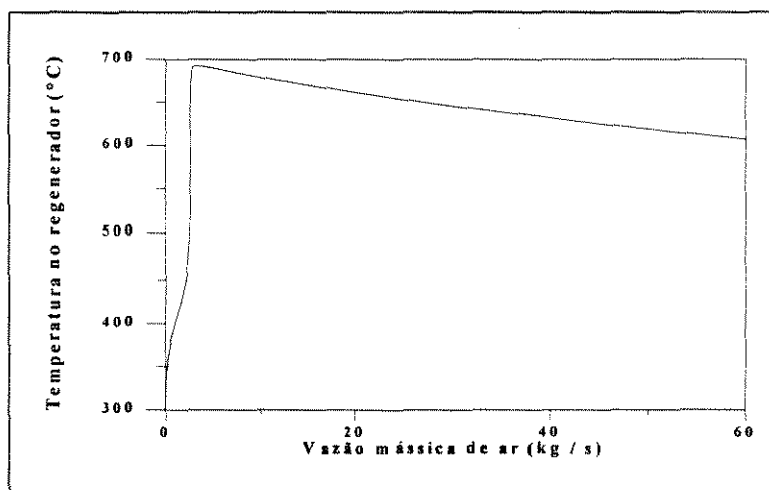


FIGURA 5.2: Relação entre a vazão de ar e a temperatura estabelecida no regenerador

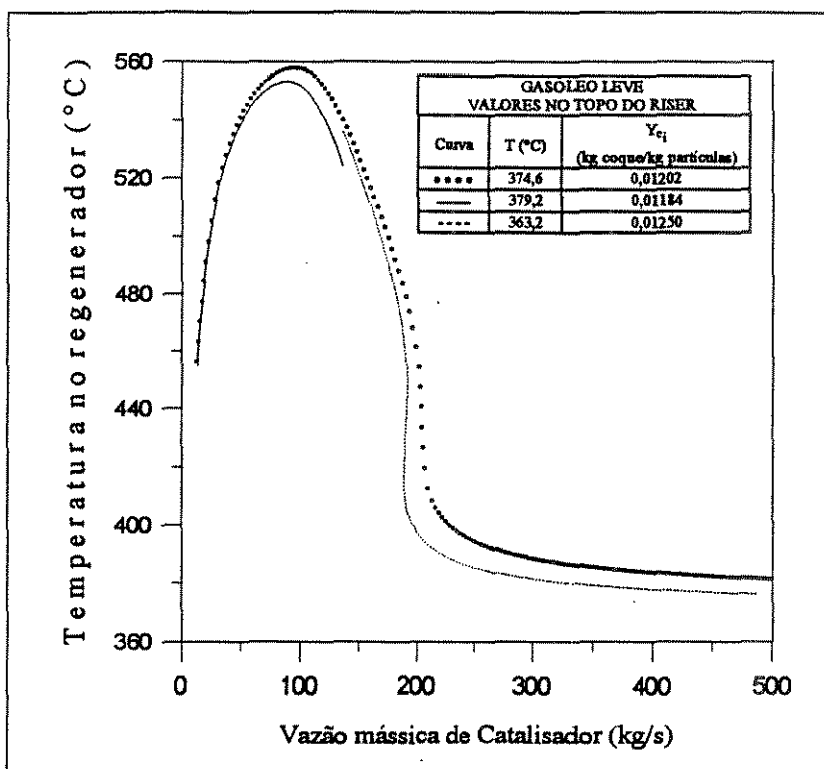


FIGURA 5.3: Relação entre a vazão mássica de catalisador e a temperatura estabelecida no regenerador.

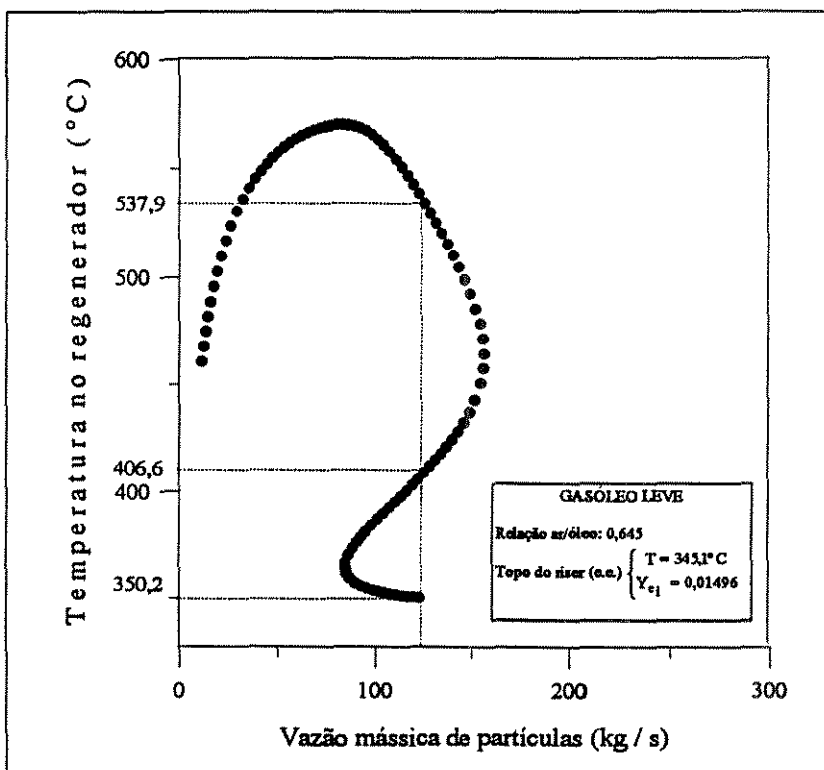


FIGURA 5.4: Relação entre a vazão mássica de catalisador e a temperatura estabelecida no regenerador.

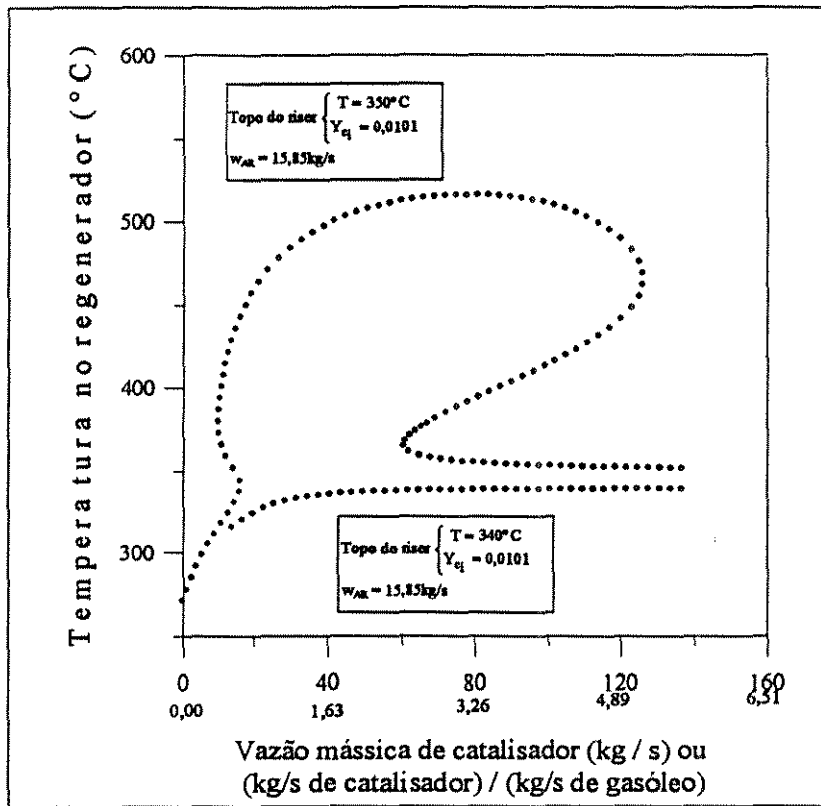


FIGURA 5.5: Relação entre a vazão mássica de catalisador e a temperatura estabelecida no regenerador.

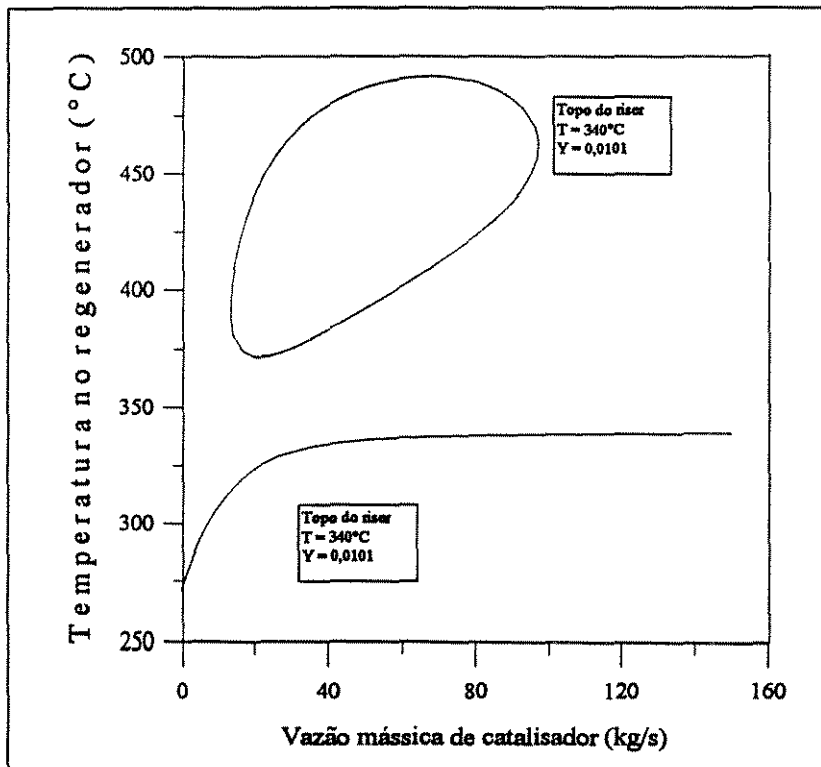


FIGURA 5.6: Relação entre a vazão mássica de catalisador e a temperatura estabelecida no regenerador.

6.1 INTRODUÇÃO

Nesta seção estão reunidos trabalhos que tratam a unidade de FCC como um todo, analisando as interações entre as variáveis operacionais do riser e do regenerador ou modelando o comportamento da unidade.

O primeiro trabalho encontrado na literatura, com essas características, foi publicado por Pohlenz em 1963. Trata-se de um estudo sobre as diferenças existentes entre as variáveis operacionais de uma planta piloto e uma planta comercial, classificando-as em dependentes e independentes e analisando a relação entre elas. Os dados sobre a operação comercial foram obtidos em 1949 com catalisador amorfo.

Hydrocarbon Processing apresentou, em 1975, o trabalho de Wollaston que descreve em linhas gerais um modelo desenvolvido pela Amoco Oil Co para a unidade FCC. Tal modelo foi desenvolvido a partir de 180 testes em escala piloto, usando doze tipos diferentes de catalisador, gasóleos de várias procedências, reciclo e o modelo de três grupos de Weekman para a cinética do craqueamento. Os autores não fornecem nenhuma informação detalhada e suas equações incluem parâmetros empíricos que dependem da qualidade da alimentação, pressão parcial de hidrocarbonetos e atividade do catalisador.

Fiero et al (1977) ilustraram o uso do método simplex sequencial para a otimização de uma unidade FCC e identificaram sete variáveis independentes. O programa que simula o comportamento da unidade não foi descrito nem comentado.

Um cálculo para o balanço de calor incluindo um ábaco que permite estimar a variação da entalpia da alimentação, foi apresentado por Pierce em 1983. O balanço é detalhado, mas a origem do ábaco é omitida. Ainda nesse ano, *Hydrocarbon Processing* (Castiglioni, 1983) publica uma série de gráficos que permitem estimar a produção da unidade em termos da composição e quantidade. Não é apresentada a origem dos gráficos e os resultados obtidos com o uso do método não são comparados com dados reais.

Em 1993 McFarlane et al publicaram um modelo dinâmico para o conjunto riser-regenerador. Nesse trabalho o regenerador é separado em fase densa perfeitamente misturada e fase gasosa na forma de bolhas que atravessa o leito em fluxo pistonado. O modelo é capaz de descrever o fluxo e a densidade do catalisador na fase diluída. O riser, no entanto, foi simplificado ao ponto de não ser possível prever a conversão da alimentação.

No ano seguinte, Zheng (1994) descreve o riser através de um modelo cinético de cinco lumps, com gás e sólido escoando em fluxo pistonado, sem diferença de velocidade entre eles. O regenerador foi descrito como um leito turbulento, com fase sólida em mistura perfeita e o gás em plug flow. A principal deficiência desse trabalho é o uso da cinética de cinco lumps para o riser pois, como visto no capítulo 2, suas constantes variam em demasia com o tipo de gás-óleo alimentado.

Em trabalho mais recente, Kumar et al (1995) construíram um simulador para a unidade FCC. Nesse artigo foi usada a cinética de dez grupos para o riser e o modelo da grade de Errazu (1979) para o regenerador. Os autores, no entanto, estimaram as constantes cinéticas para o modelo de Jacob com base em um estudo feito em 1945 para hidrocarbonetos puros e trataram o riser como um reator isotérmico.

Ainda nesse ano, Arbel et al (1995a, 1995b) publicaram os dois primeiros trabalhos de uma série sobre o comportamento dinâmico de unidades FCC. O primeiro artigo foi dedicado aos modelos construídos para o riser e para o regenerador e o segundo ao estudo da multiplicidade de estados estacionários nessas plantas. Para o riser foi construído um modelo com as seguintes características:

- estado estacionário;
- reator adiabático em fluxo pistonado com temperatura uniforme na seção radial;
- cinética de dez lumps com desativação de catalisador descrita por Krambeck (1991);
- não há diferença de velocidade entre as fases e também não há limite difusional;
- os calores específicos dos componentes da mistura reacional, assim como a massa específica da mistura não variam ao longo do riser.

Nesse trabalho o regenerador foi modelado como uma série de seis reatores de mistura, três para a fase densa e três para a fase diluída. Sua principal característica, segundo os próprios autores, é não estar limitado a temperaturas inferiores a 670°C onde a combustão do monóxido de carbono é incompleta, permitindo a transição suave para a combustão completa.

Como pode ser visto, os muitos modelos publicados para a unidade FCC ou são empíricos ou falham pela excessiva simplificação do reator de craqueamento, exceção feita ao escrito por Arbel et al (sup. cit.). A construção de um modelo pressupõe conhecimento do comportamento do sistema a ser tratado. Assim sendo, o objetivo da próxima seção é estabelecer a relação existente entre as variáveis de uma unidade FCC. Procura-se saber, por exemplo, quais conseqüências devem ser esperadas quando se altera o tipo e a temperatura do gás-óleo alimentado.

6.2 INTEGRAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS DE UMA UNIDADE FCC

Murphy e Cheng (1984a e 1984b) classificaram as variáveis da unidade com relação a carga de calor. Foram consideradas variáveis independentes aquelas que afetam a carga de calor e são normalmente controladas por instrumentação, podendo ser arbitrariamente ajustadas pelo operador. Dependentes são aquelas variáveis que reagem as mudanças nas independentes no sentido de manter a unidade em balanço de calor. Foram selecionadas seis categorias, descritas no Tabela 6.1, a seguir.

*TABELA 6.1: Classificação das variáveis de uma unidade FCC **

TIPO DE VARIÁVEL	EXEMPLO
Independentes que afetam a carga de calor	-temperatura de pré-aquecimento da alimentação -temperatura do reator -taxa de alimentação fresca e de reciclo -taxas de vapor (para dispersão, para o regenerador ou água) -temperatura do ar
Dependentes que afetam a carga de calor	-temperatura de reciclo e conversão (calor de reação)
Independentes que afetam a produção de coque, mas não a carga de calor	-propriedades da alimentação (exceto entalpia) -atividade e seletividade do catalisador - pressão
Independentes que afetam a produção de coque ou a saída e a carga de calor	-temperatura do reator -taxas de reciclo e taxas de vapor (dispersão e stripping).
Dependentes que afetam a produção de coque ou a saída de calor	- relação catalisador-óleo
Dependentes que afetam a produção de coque e a carga de calor	- temperatura do regenerador

* Adaptado de Murphy e Cheng (1984a)

Uma tentativa de romper o balanço de calor da unidade acarreta alterações nas variáveis dependentes (relação catalisador/óleo, temperatura do regenerador) de maneira a restabelecer o balanço; ou seja:

-uma redução em *uma variável independente que afeta a produção de coque mas não a carga de calor*, irá causar uma mudança simultânea nas variáveis dependentes (aumento na relação catalisador/óleo, queda da temperatura do regenerador) de modo a retornar ao balanço de calor. As Figuras 6.1 e 6.2 ilustram adequadamente esta afirmação. Observa-se que um acréscimo na percentagem de coque depositada sobre o catalisador causa um decréscimo na sua atividade, o que determina a elevação da taxa de circulação do catalisador. Por outro lado, aumentando a *atividade ou diminuindo o coque residual no catalisador regenerado* obtém-se o mesmo efeito altamente benéfico na distribuição dos produtos (grande acréscimo na produção de gasolina para um dado aumento na conversão);

-uma alteração em *variável independente que afeta a produção de coque ou a saída e a carga de calor* causa mudança na produção de coque que será ajustada pela relação catalisador/óleo e temperatura do regenerador. Como pode ser visto na Figura 6.3, aumentando a taxa de reciclo acarreta-se uma elevação na quantidade de coque depositada sobre o catalisador o que, por sua vez, determina um acréscimo na taxa de circulação do catalisador (Figura 6.2);

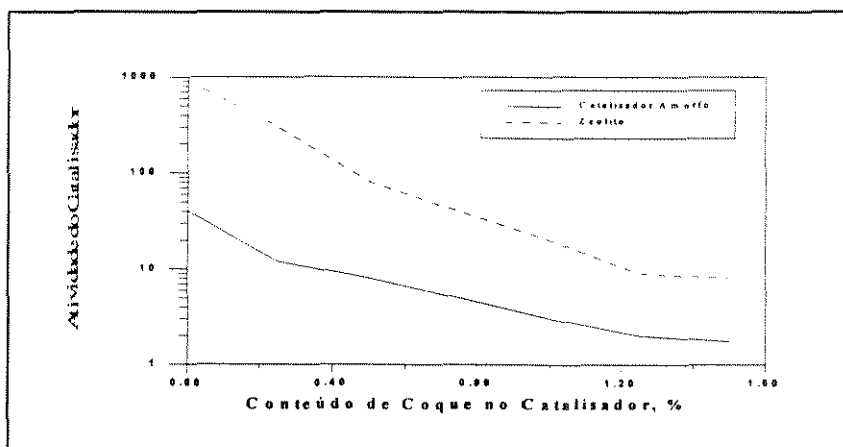


FIGURA 6.1: Influência do conteúdo de coque na atividade do catalisador
(Adaptado de Avidan e Shinnar, 1990)

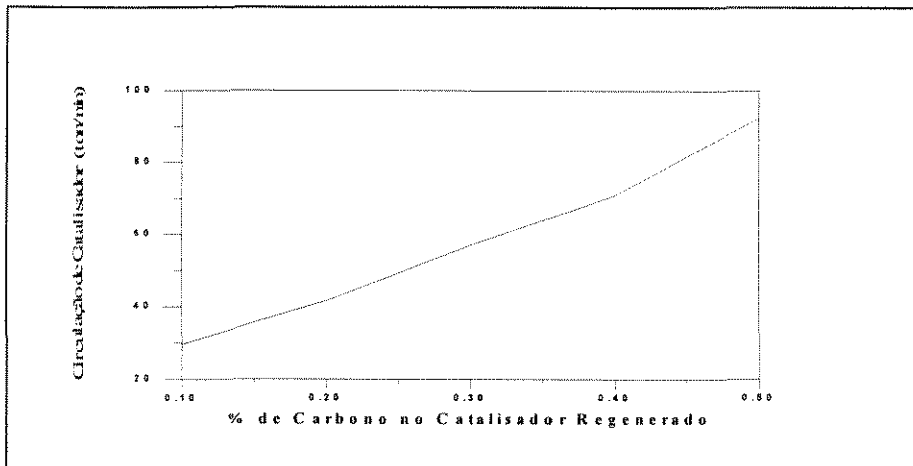


FIGURA 6.2: Relação entre o conteúdo de coque e a circulação de catalisador
(Adaptado de Ewell e Gadmer, 1978)

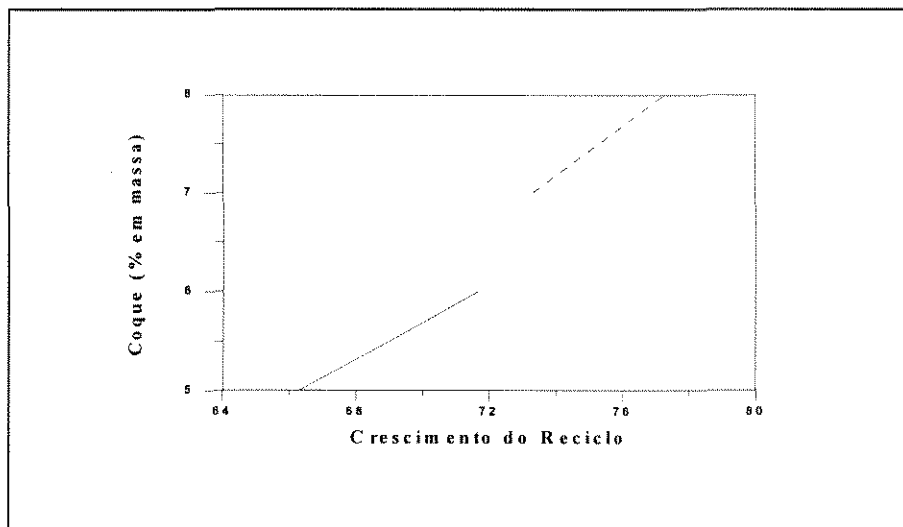


FIGURA 6.3: Influência da vazão de reciclo na quantidade de coque formada
(Adaptado de Wollaston et al, 1975)

-a temperatura na saída do riser é o controle primário para ajuste de conversão na unidade. Um aumento na temperatura acarreta um grande acréscimo na produção de hidrocarbonetos leves, mas um pequeno acréscimo na produção de gasolina e coque. É a variável que mais afeta o número de octanas. Seu efeito na produção de coque é tão pequeno, que um aumento na temperatura de saída do riser deve ser acompanhada por um aumento na relação catalisador/óleo para satisfazer as necessidades de energia. A Figura 6.4 mostra a relação existente entre essas variáveis;

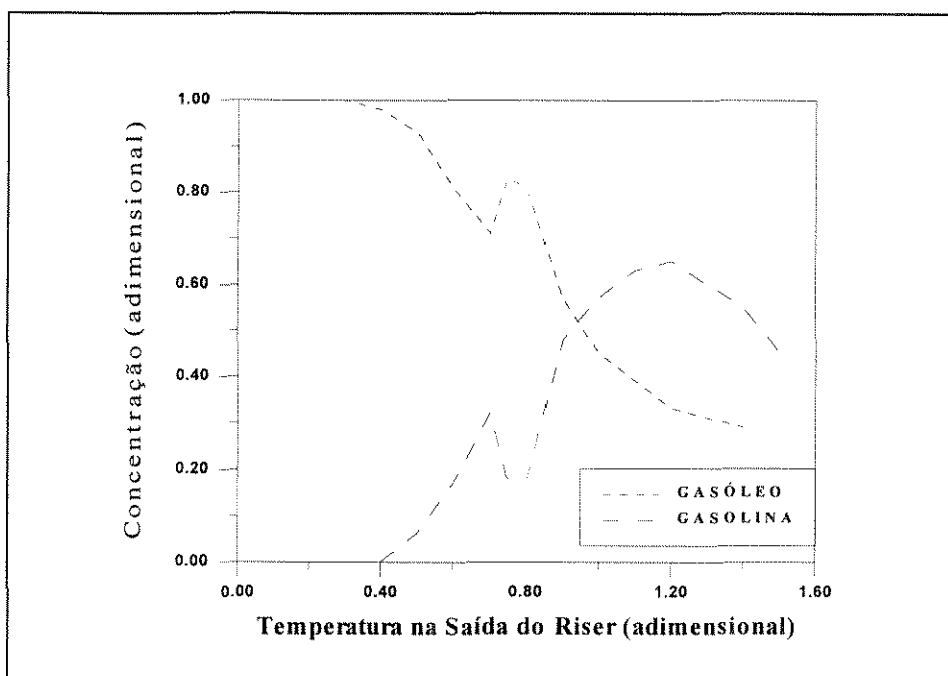


FIGURA 6.4: *Influência da temperatura da saída do riser na produção de gasolina*
(Adaptado de Elnashaie e El-Hennawi, 1979)

-um aumento na *relação catalisador/óleo* tem efeito contrário ao da temperatura na saída do riser, ou seja, acréscimo significativo na produção de coque com pequena elevação na produção de gases secos. Por esse motivo, em todas as plantas, a circulação de catalisador foi escolhida como variável dependente que se ajusta as necessidades de energia através da produção de coque. Além disso, como pode ser visto na Figura 6.5, onde WHSV representa a velocidade espacial mássica, um acréscimo na relação catalisador/ óleo é acompanhado por um aumento na conversão;

-a *temperatura do leito do regenerador* ou, mais claramente, a temperatura com que o catalisador encontra a alimentação tem efeito independente e deve ser tratada separadamente. Seu efeito depende do sistema de injeção da alimentação, que deve proporcionar bom contato entre as fases. Um aumento na temperatura do catalisador regenerado leva a grande aumento nos gases olefínicos e um pequeno aumento no coque produzido;

-uma elevação de 8,5 psig na *pressão parcial de hidrocarbonetos* produz apenas 2% de acréscimo na conversão. Além disso, um aumento na pressão acarreta maior produção de coque para a mesma conversão e uma elevação na quantidade de olefinas saturadas na fração C₄.

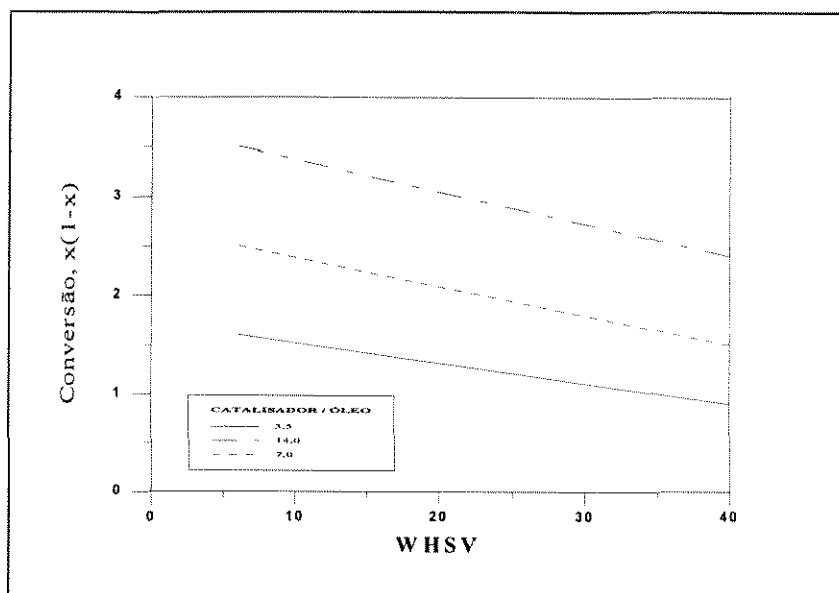


FIGURA 6.5: Relação entre taxa de circulação do catalisador e conversão
(Adaptado de Wollaston et al, 1975)

Uma pequena perturbação em uma variável da FCC altera significativamente o estado estacionário estabelecido na unidade. Tal comportamento deve ser explicado pois dificulta o controle do sistema. Este é o assunto da próxima seção do presente trabalho.

6.3 MULTIPLICIDADE DO ESTADO ESTACIONÁRIO

O conceito de multiplicidade de estado estacionário começou a ser usado para explicar o comportamento das unidades FCC em 1970 (Elnashaie e El-hennawi, 1979). Três anos depois, Lee e Kulgelman (1973) concluíram que não existe a possibilidade de multiplicidade de estado estacionário para as condições em que as unidades são operadas. Os próprios autores reconheceram, no entanto, que suas conclusões são fortemente dependentes do modelo escolhido e dos parâmetros empregados. Também baseados em modelo empírico, Edwards e Kim (1988), chegaram a conclusões opostas as de Lee e Kulgelman.

O primeiro trabalho, nesta área, baseado em um modelo teórico foi publicado em 1979, aperfeiçoado em 1990, e ainda hoje é usado para estudar uma unidade FCC (Elnashaie e El-Hennawi, 1979; Elshishini e Elnashaie, 1990a, 1990b, 1992; Elnashaie e Elshishini, 1993; Elnashaie et al, 1995). Nesta série ficou demonstrada não apenas a existência da multiplicidade, como também que muitas unidades operam numa região instável. No entanto, como os autores procuram simular o comportamento de uma planta mais antiga, nesse modelo as reações de craqueamento ocorrem em um reator fluidizado de leito denso e não no riser, como na REFAP e outras instalações mais modernas.

Em 1992, Arandes e Lasa publicaram um artigo onde o riser é modelado como um reator em fluxo pistonado adiabático (com cinética de três lumps de Weekman), e o regenerador como um leito fluidizado borbulhante, tendo sido consideradas os efeitos da fase densa e da fase diluída. O trabalho de simulação foi feito com dois gasóleos diferentes, cuja temperatura e taxa de alimentação foram mantidas constantes. Foram calculados, para diferentes vazões de catalisador, a temperatura resultante no regenerador, o calor gerado pela reação de combustão e o calor absorvido pelo sistema. Os autores registraram, para os dois casos estudados, a existência de três pontos de estado estacionário. Dois deles podem ser vistos na Figura 6.6, e o terceiro corresponde ao chamado “ponto frio de operação”.

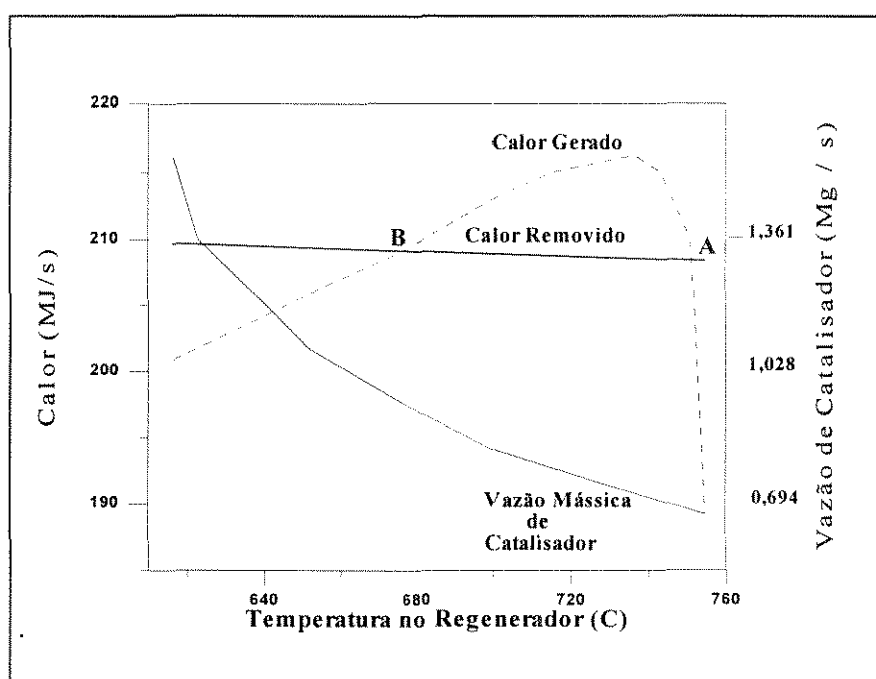


FIGURA 6.6 : Multiplicidade de estados estacionários em uma unidade FCC.

(Adaptado de Arandes e Lasa, 1992)

Observa-se, na Figura 6.6, que um aumento na vazão mássica de catalisador a partir do ponto “A” causará uma correspondente elevação do calor gerado. Isto ocorre porque a fração mássica do coque (kg de coque / kg de partícula) depositado sobre o catalisador no riser permanece quase constante e uma elevação da vazão de catalisador significará maior quantidade de coque transportada pelo catalisador para dentro do regenerador. O maior aporte de coque será acompanhado de crescimento no calor gerado, desde que exista oxigênio em excesso no regenerador.

Aumentando ainda mais a vazão de catalisador, atinge-se o ponto de máximo na curva do calor gerado, situação para a qual o oxigênio disponível deixa de estar em excesso para estar em déficit, e a relação CO/CO_2 começa a subir. O calor gerado começa a cair, acompanhado da temperatura do regenerador. Se a taxa de catalisador continuar a aumentar, um novo estado estacionário será alcançado, ponto “B”, chamado ponto intermediário instável.

Este procedimento continua até que o catalisador retorne do regenerador para o riser com alto conteúdo de coque e, conseqüentemente, baixa atividade. Deste modo o coque depositado sobre o catalisador no riser diminuirá, ocasionando aumento na relação O_2 / C no regenerador e, conseqüentemente, na geração de calor e na relação CO_2 / CO . Esta seqüência leva ao primeiro ponto de estado estacionário, não representado na Figura 6.6, o estado frio (abaixo de 580°C). Nesta situação, a temperatura no regenerador será próxima da temperatura que se estabeleceria na entrada do riser após a troca térmica entre catalisador e alimentação, condição para a qual não é possível operar a unidade.

Analisando o comportamento dos dois gasóleos para os quais foi feita a simulação, os autores concluíram que existem três pontos de estado estacionário em unidades FCC, um próximo da combustão completa (todo coque transformado em CO_2), outro é estabelecido em condições típicas de combustão incompleta e o ponto frio. As unidades mais modernas, que operam com promotores de combustão, exemplificam o primeiro caso. As unidades que operam com combustão incompleta, atuam no ponto instável.

Arbel et al (1995a, 1995b) simularam o comportamento da unidade FCC a partir de um modelo em estado estacionário para o riser e de um modelo dinâmico para o regenerador. O riser foi considerado um reator em fluxo pistonado adiabático com cinética descrita pelo modelo de dez lumps, onde não há diferença de velocidade entre gás e sólido e onde não há variação dos calores específicos ou da massa específica dos componentes da mistura reacional. O regenerador foi tratado como uma série de três reatores CSTR, onde o gás escoar em fluxo pistonado e o sólido está em mistura perfeita no leito denso. O arraste do catalisador para a fase diluída ocorre em fluxo pistonado.

Tal como Arandes e Lasa (sup. cit.), Arbel et al concluíram que existem três estados estacionários, sendo aquele em que a temperatura do regenerador é mais elevada o ponto estável (correspondente a combustão completa de CO) e o de temperatura intermediária o instável. Obtiveram gráficos semelhantes ao da Figura 6.7 para diversas condições de operação. Nesta figura, a parte superior da curva representa o estado estacionário de alta temperatura, enquanto a parte inferior representa o estado intermediário instável. Observa-se que para uma determinada relação ar / gasóleo, existe uma faixa limitada por uma máxima e uma mínima

relação catalisador / gasóleo, fora da qual apenas o estado estacionário em que a unidade permanece fria (trivial) é observado. Este comportamento se repete para a relação ar / gasóleo quando a relação catalisador / gasóleo é mantida constante.

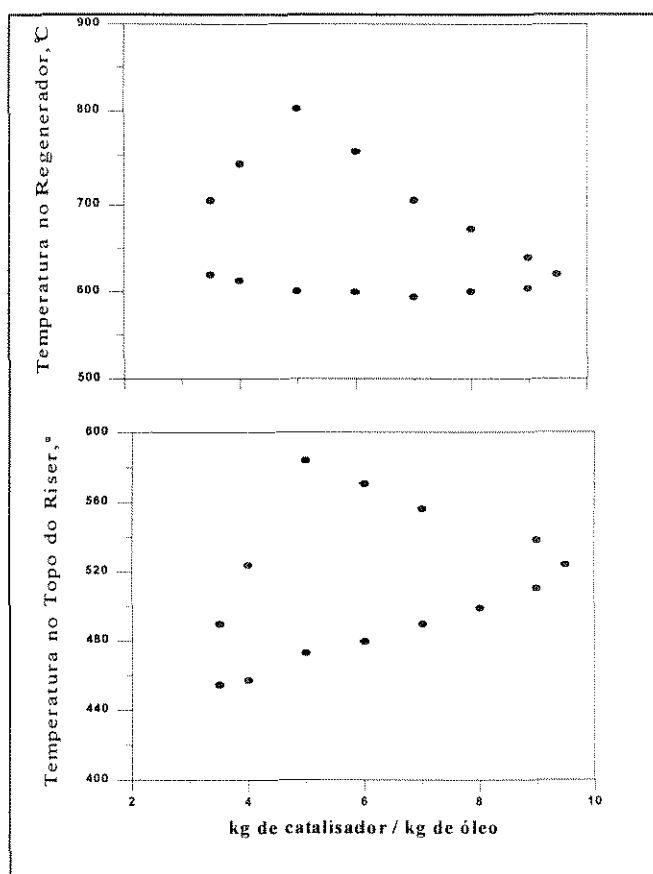


FIGURA 6.7: Multiplicidade de estado estacionário em unidades FCC
(Adaptado de Arbel et al -1995, para relação ar/ óleo=0,6)

6.4 SIMULAÇÃO DA SEÇÃO DE CONVERSÃO DE UMA UNIDADE FCC

Usando-se os modelos descritos nos capítulos anteriores, construiu-se um programa em linguagem FORTRAN capaz de simular o comportamento da seção de conversão de uma unidade FCC, cujo diagrama de blocos pode ser visto na Figura 6.8.

Os dados de entrada são aqueles que estão “rotineiramente” disponíveis em uma Refinaria, são lidos diretamente de um arquivo e são:

- comprimento do reator tubular;
- diâmetro do reator tubular e do reator de mistura;
- vazões mássicas: de catalisador, de gasóleo, de água, de vapor d'água e de ar;
- massa específica, calor específico e diâmetro do catalisador;
- sobre o gasóleo: densidade em °API *ou* a 15°C e viscosidade a duas diferentes temperaturas, curva de destilação ASTM ou TBP e percentagem em massa de enxofre;
- temperaturas de entrada do gasóleo, da água, do vapor d'água e do ar;
- pressão no reator de mistura e na base do reator tubular.

A caracterização do gasóleo é feita pela subrotina CARAC, usando o método descrito no item 4.5.4, ficando determinadas as percentagens em massa de parafinas, naftenos, aromáticos e cadeias laterais de anéis aromáticos que compõe a alimentação.

Como mencionado no Capítulo 3, a curva TBP (pontos de ebulição verdadeiros) é mais precisa que a curva de destilação ASTM. Encontra-se na literatura (Edmister, 1988) um método empírico que permite transformar a última na primeira. Uma das versões do algoritmo construído usa esta metodologia, mas não foi observada maior precisão nos resultados finais (produção de gasolina, conversão global, etc...).

Como é necessário arbitrar uma temperatura de estado estacionário para o regenerador, foi prevista a possibilidade de acoplar um banco de dados ao programa original de modo que, a partir da massa molar média da alimentação, a temperatura seja arbitrada automaticamente. Tal banco de dados ainda não foi implementado.

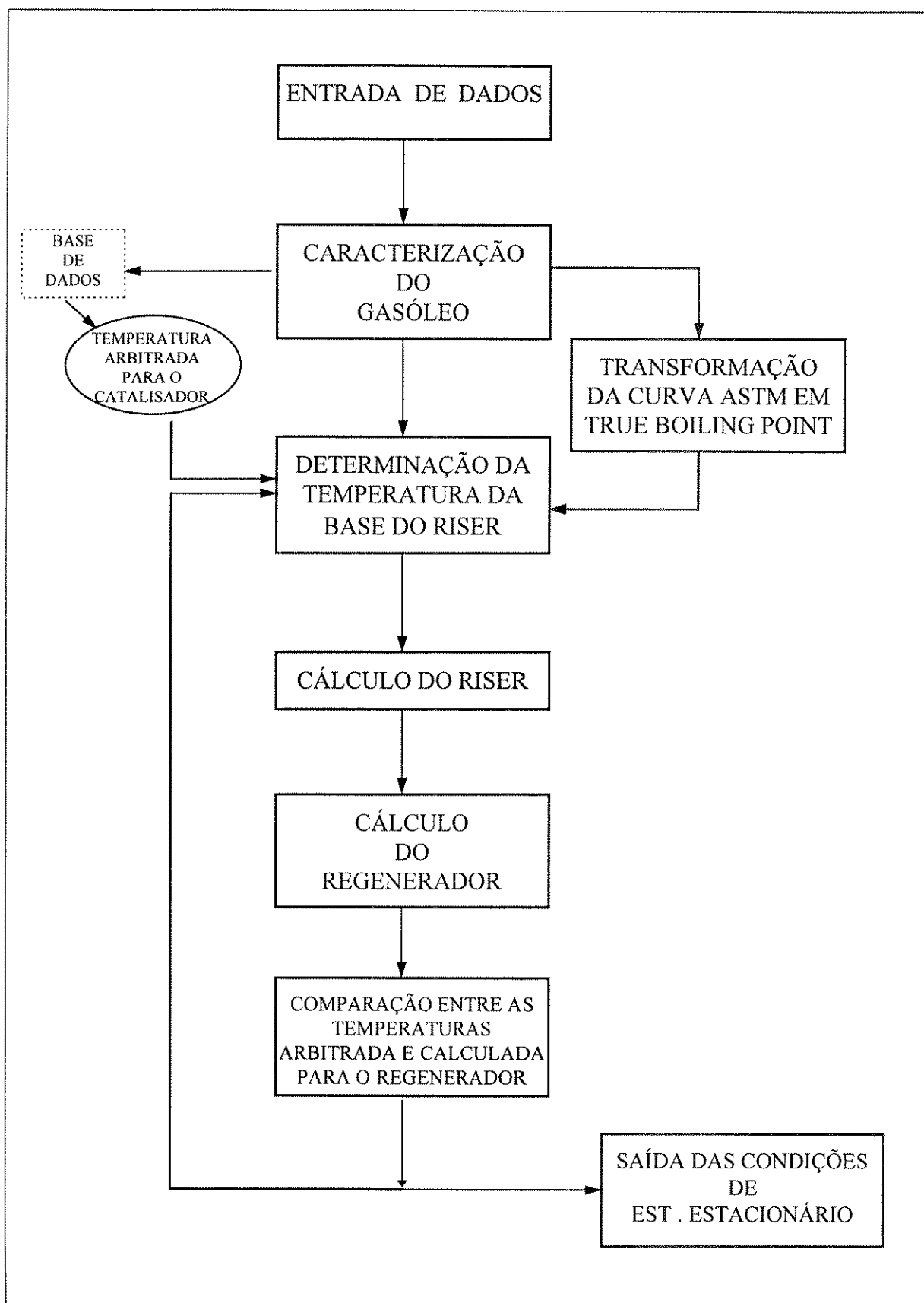


FIGURA 6.8: Diagrama de blocos do algoritmo construído para simular a seção de conversão de uma unidade FCC.

Com a temperatura arbitrada para o regenerador, a subrotina TEMP calcula a temperatura na base do riser (ponto $z=0$). A subrotina RIS6 passa, então, a executar os cálculos referentes ao riser, ficando estabelecidas as condições de saída do riser (temperatura e conteúdo de coque depositado sobre o catalisador), consideradas coincidentes com as de entrada do catalisador no regenerador. Estando estabelecidas a temperatura da partícula e o conteúdo de coque, é possível calcular a temperatura de estado estacionário para o regenerador. Se a mesma coincidir com aquela arbitrada, o programa imprime os arquivos de saída; caso contrário, nova iteração será necessária.

Se não for arbitrada uma temperatura para a qual exista multiplicidade de estados estacionários no regenerador, o programa converge em tempo inferior a um minuto em um microcomputador PC 486DX2/66.

A Figura 6.9, a seguir, mostra as temperaturas da base e topo do riser e a temperatura do leito do regenerador calculadas para relações catalisador / óleo (C/O) crescentes, assim como a quantidade de coque depositada sobre a partícula de catalisador, em fração de massa e vazão mássica. Para cada ponto da abcissa estão representadas as condições do estado estacionário estabelecido pela unidade, quando esta é alimentada com um gasóleo praticamente isento de componentes que destilam abaixo de $341,3^{\circ}\text{C}$.

Observa-se que, na faixa estudada, quanto maior for a quantidade de catalisador menor será a temperatura estabelecida no regenerador quando toda unidade estiver operando em estado estacionário. Este comportamento é coerente com o observado quando o regenerador foi estudado individualmente, como pode ser visto na Figura 5.3. Observa-se, ainda, que o modelo reproduz a tendência observada na unidade.

O crescimento da relação C/O causa uma queda na vazão mássica de coque produzido pela unidade e na fração mássica de coque (kg de coque / kg de partícula). Isso ocorre porque o coque depositado sobre as partículas é função do tempo de contato, que diminui com o aumento de C/O, como mostra a Figura 6.9. A queda na fração mássica de coque também é uma consequência direta do crescimento da vazão de partículas.

A queda da temperatura do regenerador é acompanhada de uma elevação da temperatura da base do riser e, como consequência, do topo. Isso ocorre porque a vazão mássica de gasóleo é mantida fixa e, portanto, o calor total absorvido pelas reações de craqueamento pouco se altera, tornando-se cada vez menos significativo quando comparado com o calor sensível fornecido pelo catalisador. No limite, a temperatura da base do riser iguala a temperatura do leito do regenerador (para o caso em estudo, tal ocorre quando a relação C/O está em torno de 20). Semelhante comportamento foi observado por Arbel et al (1995), como mostra o ramo inferior das curvas da Figura 6.7

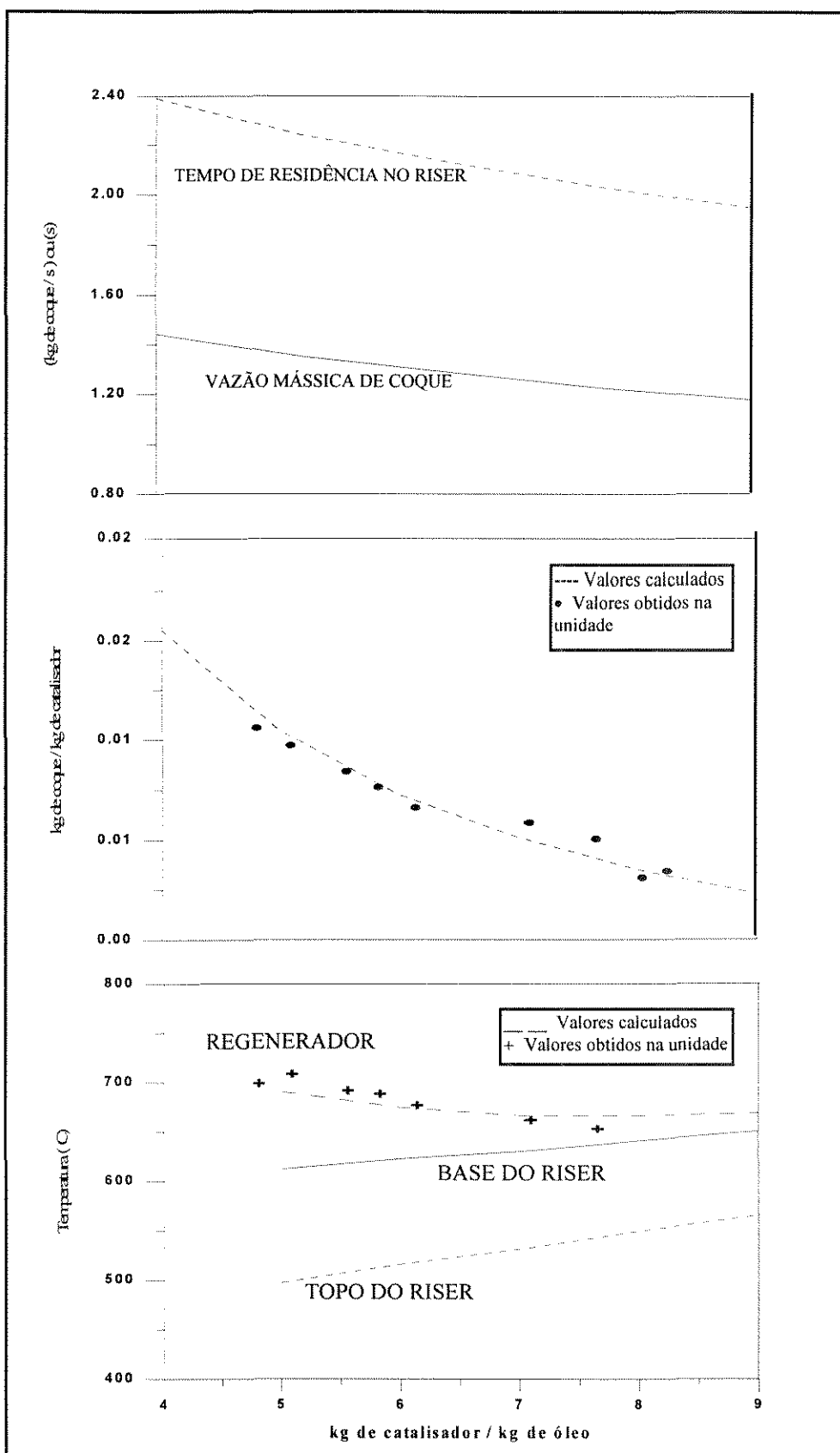


FIGURA 6.9: Influência da relação catalisador / óleo no estado estacionário estabelecido pela unidade quando alimentada com gasóleo isento de componentes que destilam abaixo de 341,3 °C

A Figura 6.10 registra uma queda na produção de gasolina quando se eleva a relação C/O, nas mesmas condições da figura anterior. Este comportamento é coerente com aquele observado para o riser isoladamente (Figura 4.14), e reflete o sobrecraqueamento da gasolina a gases leves. Tal pode ser comprovado quando se observa na Figura 6.10 a elevação da produção de gases leves acompanhando a queda de produção de gasolina.

A Figura 6.11 mostra a relação entre a vazão de ar e as temperaturas estabelecidas na unidade quando a fração C/O é fixa. A vazão de ar no intervalo pesquisado tem pouca influência na temperatura do regenerador, o que se reflete nas demais variáveis da unidade, inclusive a produção de gasolina, conforme pode ser visto na Figura 6.12. A Figura 6.13 comprova a ausência de multiplicidade de estado estacionário na região de operação do caso apresentado nas Figuras 6.9 a 6.13.

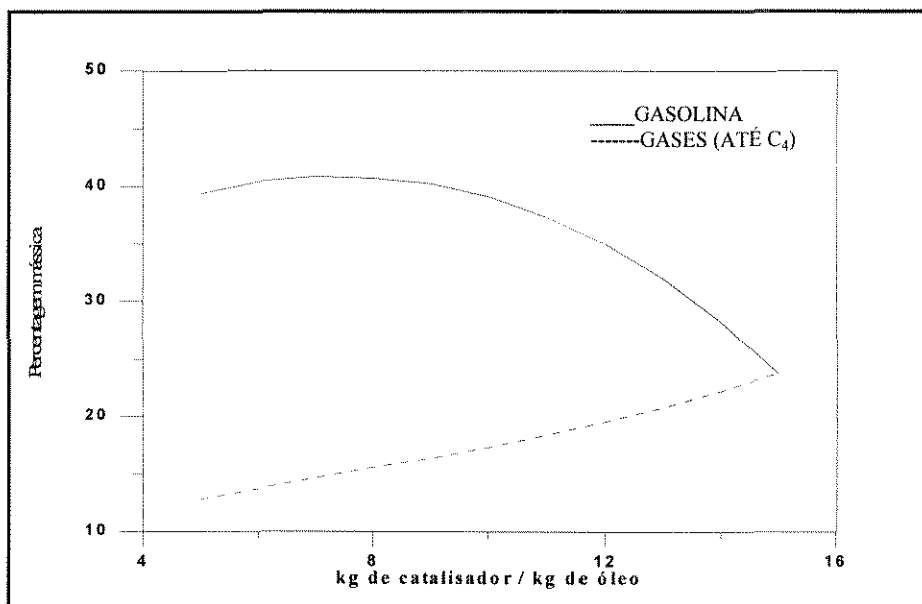


FIGURA 6.10: Influência da relação catalisador /óleo na produção de gasolina .

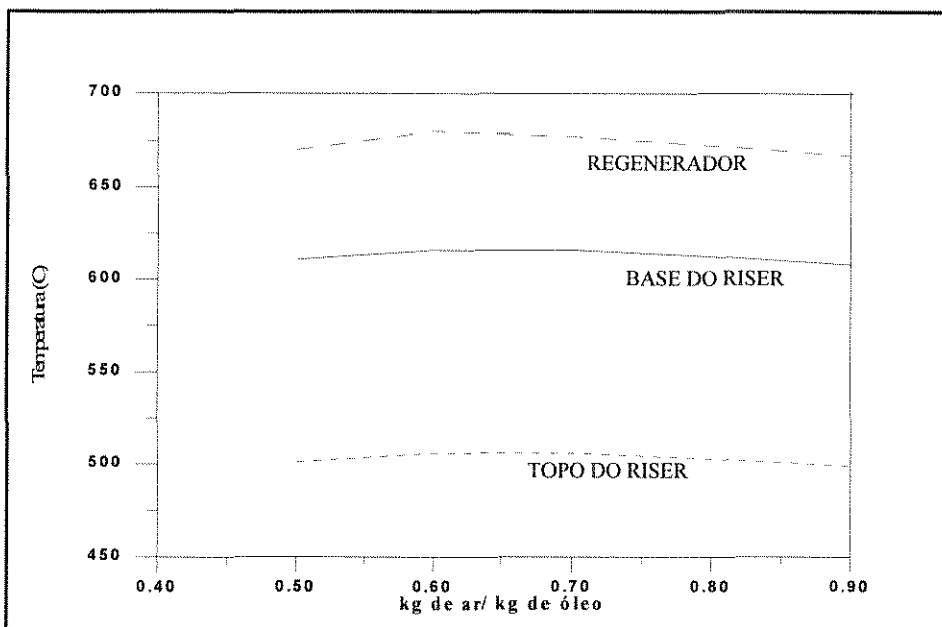


FIGURA 6.11: Influência da vazão de ar nas temperaturas da unidade.

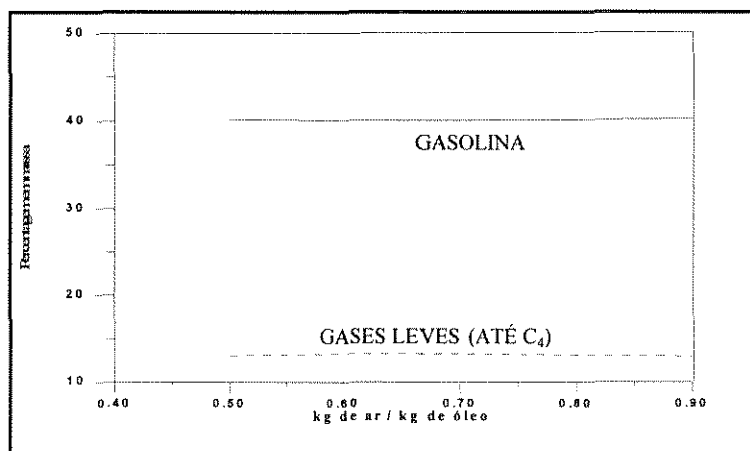


FIGURA 6.12: Influência da vazão de ar na produção de gasolina e gases leves.

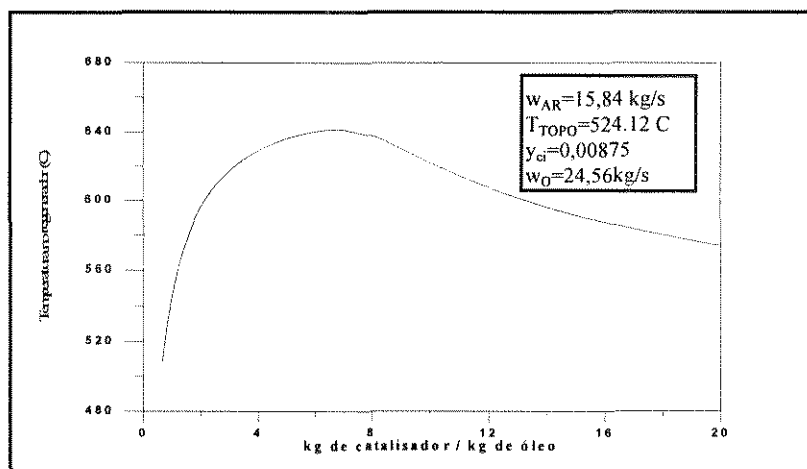


FIGURA 6.13: Influência da relação catalisador / óleo na temperatura do regenerador .

Com o objetivo de localizar as situações em que existe multiplicidade de estados estacionários, realizou-se o estudo para o regenerador apresentado na Figura 6.14. As curvas dessa figura foram construídas mantendo-se constantes as relações C/O e A/O, tendo-se variado apenas a fração de coque alimentada no regenerador. Verifica-se que o formato da sigmoide vai ficando mais acentuado a medida em que y_{ci} vai aumentando.

Em todos os casos estudados no presente trabalho o cálculo de y_{ci} resultou em valores para os quais existe multiplicidade. No entanto, as condições operacionais usuais são tais que a unidade estabelece um estado estacionário com temperaturas de topo bem acima da região multiplicidade, como mostra a Tabela 6.2.

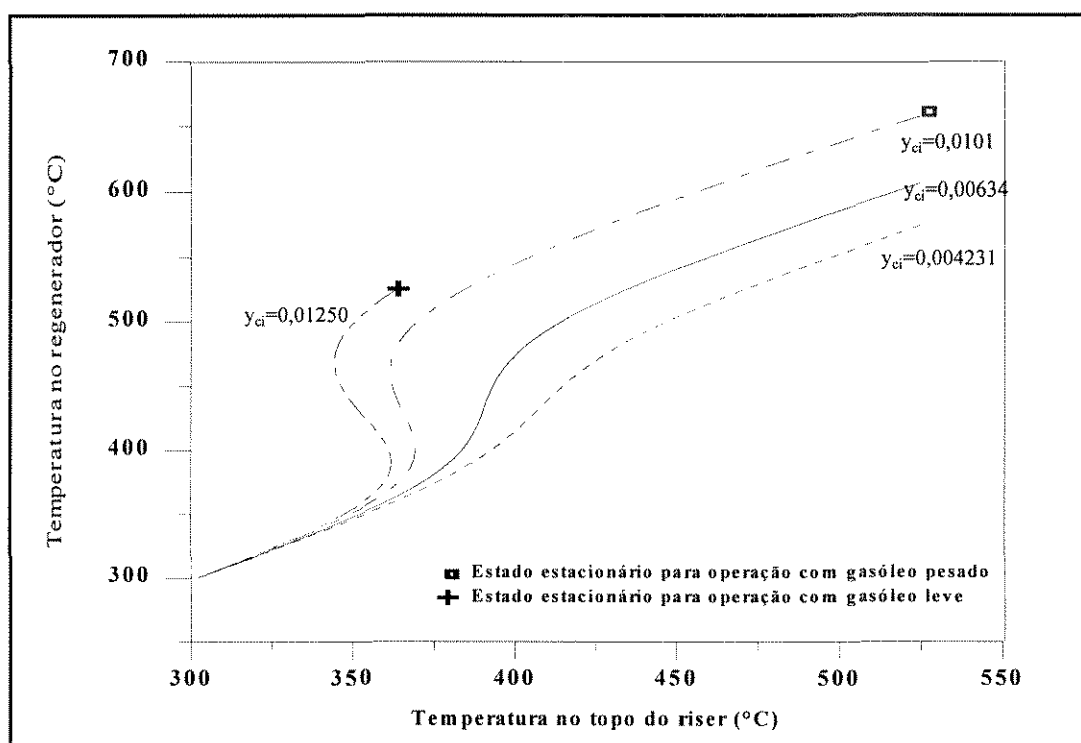


FIGURA 6.14: Estudo da ocorrência de multiplicidade no regenerador.

TABELA 6.2: *Temperatura no topo do riser e quantidade de coque depositado sobre as partículas.*

ARQ	YCI	TOPO (C)
1	0.0129	464.1400
2	0.0120	584.1400
3	0.0120	543.0200
4	0.0130	534.6700
5	0.0110	541.5200
6	0.0110	483.8200
7	0.0100	499.8800
8	0.0080	530.9000
9	0.0090	487.4400
10	0.0090	519.0900
11	0.0090	531.1100
12	0.0120	528.9900
13	0.0110	496.8300
14	0.0120	522.8400
15	0.0130	537.5300
16	0.0120	501.1100
17	0.0130	513.3800
18	0.0120	484.8500
19	0.0120	532.2600
20	0.0100	515.0500
21	0.0120	558.0600
22	0.0090	538.0700
23	0.0120	518.2900
24	0.0110	531.6900
25	0.0090	596.8000

Em todos os casos estudados a unidade foi alimentada com gasóleo praticamente isento de frações que destilam abaixo de 341,3°C, matéria prima usual da REFAP. Encontra-se suficientemente caracterizado na literatura um gasóleo onde estas frações estão presentes. Assim eliminou-se a subrotina CARAC e admitiu-se como dados de entrada aqueles fornecidos por Froment e Bischoff, 1979. Todas as demais condições de operação da unidade foram mantidas. Verificou-se que o estado estacionário seria estabelecido na região de multiplicidade, como mostra a Figura 6.14.

6.5 COMENTÁRIOS FINAIS

A integração dos modelos construídos para o riser e para o regenerador reproduz adequadamente o comportamento das principais variáveis da Seção de Conversão. De maneira geral, os desvios percentuais obtidos quando se compara quantitativamente essas mesmas variáveis estão abaixo de 15%, apesar da simulação estar limitada ao conjunto riser-regenerador, usar valores existentes na bibliografia para constantes que devem ser obtidas caso a caso e dos dados da Unidade incluírem, indiretamente, a eficiência da torre fracionadora.

Desde a publicação do trabalho de Pratt, em 1974, a modelagem das Unidades FCC evoluiu muito. Partindo-se de um modelo para fluxo pistonado isotérmico com uma única reação irreversível, chegou-se ao ponto de reproduzir o comportamento dinâmico dessas unidades ou prever o estado estacionário que será estabelecido, desde que sejam conhecidas as condições de operação.

Não foram poucas as dificuldades que tiveram que ser vencidas nesses 24 anos. O grande número de compostos que integram a carga da Unidade provavelmente representou a maior delas. Os primeiros artigos simplesmente ignoraram esta questão, considerando o problema sem solução para os recursos computacionais disponíveis na época. Trabalhar com pseudo-componentes foi o caminho natural, tendo sido publicado em 1976 o modelo de dez lumps. Embora ofereça uma solução adequada para o problema, o modelo de Jacob et al não esgota a questão. Têm sido recentemente propostos, por exemplo, modelos baseados nos mecanismos das principais reações de craqueamento (Landeghem et al, 1995).

A complexidade do modelo de Jacob et al foi o principal obstáculo a vencer durante a modelagem do riser. Não estava disponível na literatura qualquer trabalho que indicasse como calcular o calor das reações envolvidas ou como caracterizar numericamente o gasóleo segundo suas exigências. São principalmente esses pontos, somados a capacidade de prever a variação da massa específica da mistura reacional, as velocidades do gás e do sólido e a variação do calor

específico dos componentes da mistura ao longo do comprimento do reator que diferenciam o modelo aqui apresentado.

O modelo construído para o riser alcançou os objetivos propostos, sendo capaz de prever o comportamento do reator industrial. É possível, por exemplo, calcular a gasolina que será produzida quando a Unidade é alimentada com um determinado gasóleo com desvios médios inferiores a 12%.

Os trabalhos de Hugo de Lasa e colaboradores, realizados com base no regenerador da Destileria La Plata na Argentina, determinaram a escolha do tipo de modelo a construir para esse reator. Embora conceitualmente simples, um modelo tipo CSTR apresenta grandes dificuldades numéricas devido a existência de múltiplos estados estacionários. O modelo aqui apresentado é capaz de prever a temperatura do leito denso do regenerador com desvio médio inferior a 5%.

A modelagem da seção de conversão de unidades FCC, devido a sua complexidade, continuará a ser objeto de estudos por um longo tempo. Entre as questões que necessitam um tratamento mais profundo destacam-se:

- os fenômenos que ocorrem na base do riser, onde três fases estão presentes trocando calor e reagindo simultaneamente;
- o cálculo da quantidade de coque depositada sobre o catalisador durante as reações de craqueamento, para que possa ser feito sem o uso de equações empíricas;
- a ação dos promotores de combustão no regenerador, e
- a multiplicidade de estados estacionários.

TABELA A.1: Constantes cinéticas
fornecidas por Gross et al (1980).

Constantes Cinéticas a 482,2°C (m ³ /(kg _{cat} ·s))	
k_{A_lG}	$5,139 \times 10^{-3}$
k_{A_hG}	$1,75 \times 10^{-2}$
k_{N_lG}	$1,838 \times 10^{-2}$
k_{N_hG}	$2,353 \times 10^{-2}$
k_{P_lG}	$6,625 \times 10^{-3}$
k_{P_hG}	$1,528 \times 10^{-2}$
k_{A_lC}	$1,008 \times 10^{-3}$
k_{A_hC}	$9,5 \times 10^{-3}$
k_{N_lC}	$2,272 \times 10^{-3}$
k_{N_hC}	$4,131 \times 10^{-3}$
k_{P_lC}	$2,622 \times 10^{-3}$
k_{P_hC}	$2,181 \times 10^{-3}$
$k_{C_{Al}C}$	$2,778 \times 10^{-4}$
$k_{C_{Ab}C}$	$4,064 \times 10^{-3}$
k_{GC}	$1,22 \times 10^{-3}$
$k_{A_hA_l}$	$5,278 \times 10^{-3}$
$k_{N_hN_l}$	$6,25 \times 10^{-3}$
$k_{P_hP_l}$	$5,75 \times 10^{-3}$
$k_{C_{Ah}C_{Al}}$	$1,628 \times 10^{-3}$
$k_{A_hC_{Al}}$	$1,389 \times 10^{-2}$
$k_{A_h} \text{ (wt\% } C_{A_h} \text{)}$	0,128
β (t em horas)	162,15
γ	0,76

TABELA A.2: Energias de ativação
fornecidas por Gross et al (1980)

Energias de ativação (cal/gmol)	
Reações que formam gasolina a partir de P_h, P_l, N_h, N_l	5500
Reações que formam o grupo C a partir de P_h, P_l, N_h, N_l	8500
Reações que formam gasolina a partir de A_h, A_l	14500
Reações que formam o grupo C a partir de $A_h, A_l, C_{A_h}, C_{A_l}$	17500
Reações que formam o grupo C a partir de gasolina	20000
Reações que formam LFO a partir de P_h, N_h, A_h, C_{A_h}	8100

TABELA A.3: Parâmetros para a equação empírica que permite o cálculo da quantidade produzida de componente com até cinco carbonos*

	a^i	b^i	$a_{P_h}^i$	$a_{N_h}^i$	$a_{A_h}^i$	$a_{C_{A_h}}^i$	$a_{P_l}^i$	$a_{N_l}^i$	$a_{A_l}^i$	$a_{C_{A_l}}^i$
C_1	-0,0551	0,3270	0,0659	0,1522	0,2005	0,2263	0,0294	0,0817	0,0737	0,357
C_2	-0,0551	0,3270	0,0659	0,1522	0,2005	0,2263	0,0294	0,0817	0,0737	0,357
$C_2 =$	-0,0258	0,2060	0,1622	0,2911	0,2683	0,0785	0,0415	0,2828	0,4451	0,0772
C_3	-0,1673	1,0780	0,1033	0,2066	0,1356	0,0069	0,1199	0,2655	0,1921	0,0087
$C_3 =$	0,2540	0,3564	0,2424	0,0846	0,1690	0,1299	0,1727	0,0798	0,1597	0,1602
nC_4	-0,0394	0,3620	0,3199	0,2871	0,1333	0,0031	0,2687	0,3804	0,4823	0,0091
iC_4	0,0012	1,3950	0,1774	0,2893	0,1297	0,0041	0,2329	0,3271	0,2382	0,0065
$C_4 -$	0,1288	-0,0063	0,7972	0,3455	0,5440	0,5866	0,5726	0,2469	0,5466	0,4226
nC_5	0,0510	-0,0011	0,2114	0,1973	0,1379	0,1608	0,3557	0,0831	0,1380	0,4561
iC_5	0,1803	-0,0013	0,7797	0,6949	0,3467	0,2749	0,8779	0,5228	0,9388	0,3287
$C_5 =$	0,0896	-0,067	1,1540	0,0437	0,6362	1,0965	0,2829	0,0499	0,7844	0,5349

* adaptado de Gross et al, 1980

TABELA A.4: *Resumo dos modelos para o riser encontrados na literatura*

Pratt (1974)	-fluxo pistonado -reação de primeira ordem, irreversível e isotérmica -ignora a dispersão e a desativação do catalisador
Varghese (1979)	-amplia o trabalho de Pratt com o objetivo de investigar o efeito do diâmetro da partícula na performance do reator
Paraskos (1976)	-isotérmico -cinética de três lumps de Weekman com desativação
Shah (1977)	-acrescentou equação para o balanço de energia ao trabalho de Paraskos a fim de descrever reatores adiabáticos
Fan (1981a, 1981b)	-modelos homogêneo e heterogêneo -ambos são isotérmicos -correlações empíricas para as propriedades hidrodinâmicas -plug-flow, reação única, irreversível de primeira ordem -teoria time on stream para desativação do catalisador
Arandes e Lasa (1992)	-fluxo pistonado adiabático com cinética de três lumps de Weekman
Theologos e Markatos (1992, 1993)	-principal objetivo é prever os efeitos térmicos e hidrodinâmicos existentes na zona de entrada do riser -duas fases, três pseudo-componentes -não foram calculadas as propriedades físicas da carga ou a variação das mesmas com a temperatura -calor das reações de craqueamento foi tomado como 300 kJ / kg de hidrocarboneto convertido, para qualquer composição da carga.
Zheng (1994)	-modelo cinético de cinco lumps -gás e sólido escoando em fluxo pistonado -sem diferença de velocidade entre fases
Kumar et al (1995)	-cinética de dez grupos para o riser com as constantes cinéticas estimadas com base em um estudo feito em 1945 para hidrocarbonetos puros -riser isotérmico
Arbel et al (1995a, 1995b)	-estado estacionário; -reator adiabático -fluxo pistonado com temperatura uniforme na seção radial; -cinética de dez lumps -desativação de catalisador descrita por Krambeck (1991); -sem diferença de velocidade entre as fases -sem limite difusional; -calores específicos dos componentes, assim como a massa específica da mistura não variam ao longo do riser. -ignora a variação da massa específica da mistura reacional -não caracteriza o gás-óleo que alimentará o reator segundo as exigências do modelo de dez grupos de Jacob -simplifica demasiadamente o cálculo do calor das reações

TABELA A.5: *Resumo dos modelos para o regenerador encontrados na literatura.*

Freeboard (Lasa e Grace, 1979)	-fluxo pistonado adiabático para gás e sólido, negligenciando as reações que ocorrem nos ciclones - freeboard, por propiciar um contato adicional entre gás e sólido, tem influência no desempenho do reator, especialmente quando o leito é pouco profundo
Distribuidor Errazu et al (1979)	- jatos de tamanho constante, em fluxo pistonado e sem reação química (baixa concentração de sólidos) - leito denso separado em emulsão e bolhas - quando comparado com um CSTR sem “by pass” de gás não apresentou melhor concordância com os dados do regenerador em operação na Destilaria La Plata, Argentina
de Lasa et al (1981a)	- cinco diferentes modelos de reator de leito fluidizado - modelagem tipo CSTR não isotérmico e sem “by pass” é a que melhor representa os dados de conversão global de coque

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- API- TECHNICAL DATA BOOK. (American Petroleum Institute, 1988)
- ARANDES, J.M., LASA, H.I., Simulation and multiplicity of steady states in FCCU's. Chem. Eng. Sci., **47**(9-11), 25-35, 1992.
- ARBEL, A., et al. Dynamic and control of fluidized catalytic crackers. 1. Modeling of the current generation of FCC'S. Ind. Eng. Chem. Res., **34**, 1228-1243, 1995a.
- ARBEL et al. Dynamic and control of fluidized catalytic crackers.II. Multiple Steady States and instabilities. Ind. Eng. Chem. Res., **34**, 3014-3026, 1995b.
- ARENA, U. et al. The hydrodynamic behaviour of two circulating fluidized bed units of different sizes. Circulating Fluidized Bed Technology II, 223-230. Editado por Basu, P. e Large, J. F., 1988.
- ARTHUR, J. R., Reaction between carbon and oxygen. Trans. Faraday Soc., **47**, 164-178, 1951.
- AVIDAN, A. A., SHINNAR, R., Development of catalytic cracking technology. A lesson in chemical reactor design. Ind. Eng. Chem. Res., **29**, 931-942, 1990.
- AVIDAN, A. A., EDWARDS, M., OWEN, H., Innovative improvements highlight FCC's past and future. Oil and Gas J., jan 8, 33-58, 1990.
- AVIDAN, A. A., FCC is far from being a mature technology Oil and Gas J., may 18, 59-67, 1992.
- BADER, R. et al. Gas / solid flow patterns in a 30.5 cm diameter circulating fluidized bed, in Circulating Fluidized Bed Technology II, 123-137. Basu, P. e Large, J. F. (ed.), 1988.
- BOLTON, L. W. e DAVIDSON, J. F., Recirculation of particles in fast fluidized risers. Circulating Fluidized Bed Technology II, 139-146. Basu, P. e Large, J. F.(ed.), 1988.

- BOLIO, E. J. et al, Dilute turbulent gas-solid flow in risers with particle-particle interactions. AIChE J., **41**(6), 1375-1388, 1995
- CASTIGLIONI, B. P., How to predict FCC yields. Hyd. Proc., feb, 35-38, 1983.
- CORMA, A., WOJCIECHOWSKI, B. W., The chemistry of catalytic cracking. Cat. Rev. sci. Eng., **27**(1), 1989.
- DART, J. C., OBLAT, A. G., Heat of cracking and regeneration in catalytic cracking. Chem. Eng. Prog., **45**(2), 110-118, 1954.
- DAUBERT, T. E., Comunicação privada, 1995.
- DECROOCQ, D., Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions, 29. Gulf Publishing Co., 1984.
- EDMISTER, W. C., Applied Hydrocarbon Thermodynamics. Vol. 2, 2^a ed. 1988. Gulf Publishing Co.
- EDWARDS, W. M., KIM, H. N., Multiple steady-state in FCC units operation. Chem. Eng. Sci., **43**(8), 1825-1830, 1988.
- ELNASHAIE, S. S. E. H., EL-HENNAWI, I., M. Multiplicity of the steady-state in fluidised bed reactors. IV. Fluid catalytic cracking. Chem. Eng. Sci., **34**, 1113-1121, 1979.
- ELSHISHINI, S. S. , ELNASHAIE, S. S. E. H., Digital simulation of industrial fluid catalytic cracking units: Bifurcation and its implications. Chem. Eng. Sci., **45**(2), 533-559, 1990a.
- ELSHISHINI, S. S. , ELNASHAIE, S. S. E. H., Digital simulation of industrial fluid catalytic cracking units: Bifurcation and its implications. Chem. Eng. Sci., **45**(2), 533-559, 1990b.
- ELNASHAIE, S. S. E. H., ELSHISHINI, S. S., Digital simulation of industrial fluid catalytic cracking units - iv- Dynamic behavior. Chem. Eng. Sci., **48**(3), 567-583, 1993.
- ELSHISHINI, S. S., et al. Digital simulation of industrial fluid catalytic cracking units III. Effect of hydrodynamics. Chem. Eng. Sci., **47**(12), 3152-3156, 1992.
- ELNASHAIE, S. S., et al. Digital simulation of industrial fluid catalytic cracking units V. Static and dynamic bifurcation. Chem. Eng. Sci., **50**(10), 1635-1644, 1995
- ERRAZU, A. F., LASA, H. I., SARTI, F., A fluidized bed catalytic cracking regenerator model. Grid effects. The Can. J. of Chem. Engng., **57**, apr., 191-197, 1979.
- EWELL, R. B., GADMER, G., Desig catcrackers by computer. Hyd. Proc., apr., 125-134, 1978.

- FAN, L. S. and HWANG, S. J., A heterogeneous model for catalytic reactions in an isothermal pneumatic transport reactor. Chem Eng. Sci. , **36**(10), 1736-1740, 1981a.
- FAN, L. S., A homogeneous model for reactant conversions in a vertical pneumatic transport reactor for catalytic reactions. The Chem. Eng. J. , **21**, 179-185, 1981b.
- FARAG, H.I., TSAI, K-Y., Simulation of fluid catalytic cracking operation. Mathematical Modelling in Science and Tecnology. The fifth International Conference Berkeley, California, USA, july, 1987.
- FARAH, M. A.,M., Cálculos Fundamentais de Engenharia de Processamento. Publicação interna da PETROBRÁS, 1980.
- FIERO, W. J., KELLY, P. E., To optimize the FCC unit. Hyd. Proc., sept., 117-121, 1977.
- FIGUEIREDO, J. L. e RIBEIRO, F. R., Catálise Heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.1987.
- FORD, W. D. et al. Operating cat cracker for maximum profit. CEP, apr., 92-96, 1977.
- FOUST et al, Princípios das Operações Unitárias. Gunabara Dois, 2^a ed., 538-540, 1980.
- FROMENT, G. F., Catalyst deactivation by coking. Sixth Int. Congress on Catalysis,10-31. The Chemical Society Imperial College, London, 1976.
- FROMENT, G. F. e BISCHOFF, K. B, Chemical Reactor Analysis and Design.Wiley,2^a ed., 586 a 600,1992.
- GEANKOPLIS, C. J., Transport Processes and Unit Operations. Editado por Allyn and Bacon Inc. 1983, pg 219.
- GELDART, D., Gas FluidizationTechnology. Capítulo 3. Editado por Geldart. Johnn Wiley e Sons Ltda, 1986.
- GRACE, J. R., High-velocity fluidized bed reactors. Chem. Eng. Sci., **45**(8), 1953-1966, 1990.
- GROSS et al. Simulation of catalytic cracking process. U. S. Patent , 4187548, feb., 1980.
- HANO, T., NAKASHIO, F., KUSUNOKI, K., The burning rate of coke deposited on zeolite catalyst. J. of Chem. Eng. of Japan, **8**(2), 127-130, 1975.
- HANSEN,J. A. e COOPER, B. H., Process simulation of refinery units including chemical reactors. Computers Chem. Engng., **16**, supl., s431-s439, 1992
- HARTGE, E. U et al. Solids concentration and vellocity patterns in circulating fluidized beds. Circulating Fluidized Bed Technology II, 165-180. Editado por Basu, P. e Large, J. F. 1988.

- HIRAMA, T., TAKEUCHI, H., CHIBA, T., Regime classification of macroscopic gas- solid flow in a circulating fluidized bed. Powder Tech., **70**, 215-222, 1992.
- HOBSON, G. D., POHL, W. Modern Petroleum Technology. 4^a ed. Applied Science Publishers , 1975, pg. 573.
- HORIO, M. et al. Solid distribution and movement in circulating fluidized beds. Circulating Fluidized Bed Technology II, 147-154. Editado por Basu, P. e Large, J. F. 1988.
- JACOB, S. M. et al. A lumping and reaction scheme for catalytic cracking. AIChE J., **22**(4), 701-713, 1976.
- KEMP, R. R. D., WOJCIECHOWSKI, B. W., The kinetics of mixed feed reactions. Ind. Eng. Fund., **13**(4), 332-336, 1974.
- KRAEMER, D. W., LASA, H. I., Catalytic cracking of hydrocarbons in a riser simulator. Ind. Eng. Chem. Res., **27**(11), 2002-2008, 1988a.
- KRAEMER, D. W., LASA, H. I., Modeling catalytic cracking in a novel riser simulator. AIChE Annual Meeting, nov 27 a dec 2, 1988b.
- KRAEMER, D. W., SEDRAN, U., LASA, H. I., Catalytic cracking kinetic in a novel riser simulator. Chem. Eng. Sci., **45**(8), 2447-2452, 1990.
- KRAMBECK, F. J., Continuous mixtures in fluid Catalytic cracking and extensions. Mobil Workshop on Chemical Reaction in Complex Mixtures, 42-59. Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- KRISHNA, S. A., PARKIN, E. S., Modeling the regenerator in commercial fluid catalytic cracking units. CEP, **81**, 57-62, apr. 1985.
- KUMAR, S. et al. A process Simulator for an integrated FCC-Regenerator System. Ind. Eng. Chem. Res., **34**, 3737-3748, 1995.
- KUNII, D., LEVENSPIEL, O. Fluidized reactor models. 1. For bub beds of fine, intermediate and large particules. 2. For the lean phase: freeboard and fast fluidization. Ind. Eng. Chem. Res. **29**(7), 1226-1234, 1990.
- LANDEGHEM, F. V. et al. Fluid catalytic cracking: modelling of an industrial riser. Applied Catalysis A: General **138**, 381-405, 1996
- LAROCCA, M. et al. Fast catalytic cracking of heavy gas oils: Modeling coke deactivation. Ind. Eng. Chem. Res., **29**(2), 171-180, 1990.
- LASA, H. I. et al. Influence of the pneumatic transport line in the simulation of a fluidized bed catalytic cracking regenerator. Lat. Am. J. Chem. Eng. Appl. Chem., **11**, 139-152, 1981a.
- LASA, H. I. et al. Analysis of fluidized bed catalytic cracking regenerator models in a industrial scale iunit. The Can. J. of Chem. Engng., **59**, aug., 549-553, 1981b.

- LASA, H. I., GRACE, J. R., The influence of the freeboard region in a fluidized bed catalytic cracking regenerator. AICHE J., **25**(6), 984-991, nov. 1979.
- LASA, H. I., Fluidized bed catalytic cracking technology. Rev. Latinoamer. Quim. Quim. Apl., **12**, 171-184, 1982.
- LEE, W., KUGELMAN, A. M., Number of steady-state operating points and local stability of open-loop fluid catalytic cracker. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **12**(2), 197-204, 1973.
- LI, J. et al. Axial voidage profiles of fast fluidized bed in different operating regions. Circulating Fluidized Bed Technology II, 193-203. Basu, P. e Large J. F. (ed.), 1988.
- LIGURAS, D.K., ALLEN, D. T., Sensitivity of octane number to catalytic cracking rates and feedstock structure. AICHE J., **36**(10), 1617-1621, 1990.
- LEVENSPIEL, O., SZEPE, S., Catalyst deactivation. O. Pro. European Fed. 4th. Int. Cong. Chem. React. Eng., 265-276. Pergamon Press, New York, 1971.
- LEVENSPIEL, O., Engenharia das Reações Químicas, vol. 2, Edgard Blucher Ltda. 1980.
- MARTIN, M. P., TURLIER, P., BERNARD, J. R., Gas and solid behavior in cracking circulating fluidized beds. Powder Technology, **70**, 249-258, 1992a.
- MARTIN, M. P. et al. Catalytic cracking in risers reactors: core-annulus and elbow effects. Chem. Eng. sci., **47**(9-11), 2319-2324, 1992b.
- McFARLANE, R. C. et al. Dynamic simulator for model in fluid catalytic cracking unit. Computers Chem. Engng. **17**(3), 275-300, 1993.
- MORLEY, K., LASA, H. I., Regeneration of cracking catalyst. Influence of the homogeneous CO post combustion reaction. The Canadian J. of Chem. Eng., **66**, jun., 570-579, 1988.
- MURCIA, A. A., Numerous changes mark FCC technology advance Oil and Gas J., may 18, 68-71, 1992.
- MURPHY, J. R., CHENG, Y. L., Interaction of FCC variables can be predict. Oil and Gas Journal, sept., 89-94, 1984a.
- MURPHY, J. R., CHENG, Y. L., Interaction of heat balance and operating variables in zeolitic catalyst operations. Katalistiks 5th. Annual Fluid Catcracking Symposium, may, 23-24, Viena, Austria, 1984b.
- NACE, D. M., Catalytic cracking over crystalline aluminosilicates. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **9**(2), 203-209, 1970.
- NACE, D. M. et al. Application of a kinetic model for catalytic cracking. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **10**(4), 530-537, 1971.

- NELSON, W. L., Petroleum Refinery Engineering, 4^a ed., McGraw-Hill Book Co., 1958, pg.74.
- PACHOVSKY, A. R. et al. Applications of the time on stream theory of catalyst decay. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **12**(3), 254-261, 1973.
- PACHOVSKY, R. A., WOJCIECHOWSKI, B. W., Cracking of a dewaxed and extracted neutral distillate over La-Y catalyst. Can. J. Chem. Engng., **52**, oct., 625-629, 1974.
- PACHOVSKY, R. A., WOJCIECHOWSKI, B. W., Effects of charge stock composition on selectivity in the cracking of neutral distillates. Can. J. Chem. Engng., **53**, dec., 659-665, 1975.
- PANSING, W. F., Regeneration of fluidized cracking catalysts. AIChE J., **2**(1), 71-74, 1956.
- PARASKOS, J. A. et al. A kinematic model for catalytic cracking in a transfer line reactor. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **15**(1), 165-169, 1976.
- PATANKAR, S. V., Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- PETROBRAS, Manual de Dados Técnicos- MDT.
- PIERCE, E., Calculating FCC heat balance. Hyd. Proc., feb., 39-42, 1983.
- PILLA, L., Físico-Química. vol 1, 167 e 239. Livros Tecnicos e Científicos S.A., 1979.
- PITA, J. A., SUNDARESAN, S., Gas- Solid flow in vertical tubes. AIChE J., **37**(7), 1009-1018, 1991.
- POHLENZ, J. B., How operational variables affect fluid catalytic cracking. Oil and Gas Journal, apr., 124-140, 1963 .
- PRATT, K. C., Catalytic reactions in transport reactors. Chem. Eng. Sci., **29**, 747-751, 1974.
- REYES, S. C.; SCRIVEN, L. E., Analysis of zeolite catalyst deactivation during catalytic cracking reactions. Ind. Eng. Chem. Res., **30**(1), 71-82, 1991.
- RHODES, M. J. et al. Measurements of radial & axial solids flux variations in the riser of a circulating fluidized beds. Circulating Fluidized Bed Technology II, 155-164. Editado por Basu, P. e Large, J. F. 1988.
- RHODES, M. J., the upward flow of gas/ solid suspensions. Chem. Eng. Res.Des., **67**, 30-37, 1989.
- RHODES, M., WANG, X. S., CHENG, H., HIRAMAT, T., Similar profiles of solids flux in circulating fluidized bed risers. Chem. Eng. sci., **47**(7), 1635-1643, 1992.

- RIAZI, M. R., DAUBERT, T. E., Prediction of the composition of petroleum fractions. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **19**, 289-294, 1980.
- ROBERTSON, A. D. e PRATT, K. C., Catalytic effectiveness factors in transport reactors. Chem. Eng. Sci., **30**(9), 1185-1187, 1975.
- SADEGHBELGI, R., Estimating hydrogen on FCC coke. Hydrocarbon Proc., feb., 38-39, 1991.
- SECCHI, A. R. e LAGE, P. L. C., Homotopy. Turbo C-Guia de Referência. Versão 1.0, 1988. (Disponível com os autores: arge@enq. ufrgs.br)
- SEU-KIM, H., ARASTOPOUR, H., Simulation of FCC particles flow behaviour in a CBF using modified kinetic theory. Can.J. of Chem Engng., **73**, oct, 603-611, 1995.
- SHAH, V. T. et al. A kinematic model for an adiabatic transfer line catalytic cracking reator. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. , **16**(1), 89-94, 1977.
- SILVA, L. E. M. C., RODRIGUES, J. T., Formação de depósitos de catalisador em válvula corredeira dos gases de combustão de uma unidade FCC: Uma experiência de solução. B. Tec. da Petrobrás, **33**(2), 109-119, 1990.
- SINCLAIR, J. L., JACKSON, R., Gas-particles flow in a vertical pipe with particle-particle interactions. AIChE J., **35**(9), 1473-1486, 1989.
- SISSOM, L. E., PITTS, D.R., Fenômenos de Transporte. Editora Gunabara S. A., 676, 1988.
- SQUIRES, A. M. et al. Fluid beds: At last, challenging two entrenched practices. Science, **230**, (4732), 1329-1337, dec 1985.
- THEOLOGOS, K. N., MARKATOS, N. C., Advanced modeling of fluid catalytic cracking riser-type reactors. AIChE J., **39**(6), 1007-1017, 1993.
- THEOLOGOS, K.N., MARKATOS, N. C., Modelling of flow and heat transfer in a fluidized catalytic cracking reactors. Ind. Eng. Chem. Res. and Design, **70**(A3), 239-245, may 1992.
- TAKATSUKA, T. et al. A reaction model for fluidized bed catalytic cracking of residual oil. Int. Chem. Eng., **27**(1), 107-116, 1987.
- VARGHESE, P. e VARMA, A., Catalytic reactions in transport-line reactors. Chem Eng. Sci., **34**, 337-343, 1979.
- VEENUTO, P. B., HABIB, E. T., Catalyst feedstock- Engineering interactions in fluid catalytic cracking. Cat. Rev. sci. Eng., **18**(1), 1978.
- VIITANEN, P. I., Tracer studies on a riser reactor of a fluidized catalyst cracking plant. Ind. Eng. Chem. Res., **32**(4), 577-583, 1993.

- VOLTZ, S. E. et al. Application of a kinetic model for catalytic cracking. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **10**(4), 538-541, 1971.
- VOORHIES, A., Carbon formation in catalytic cracking. Ind. Eng. Chem., **37**(4), 318-322, 1945.
- WANG, G. et al. Kinetics of combustion of carbon and hydrogen in carbonaceous deposits on zeolite type cracking catalysts. Ind. Eng. Proc. Des. Dev., **25**(3), 626-630, 1986.
- WEEKMAN, V. W., A model of catalytic cracking conversion in fixed, moving and fluid-bed reactors. I. e E. C. Proc. Des. and Dev., **7**(1), 90-95, jan. 1968.
- WEEKMAN, V. W., Kinetics and dynamics of catalytic cracking selectivity in fixed-bed reactors. I. e E. C. Proc. Des. Dev., **8**(3), 385-391, jul. 1969.
- WEEKMAN, V. W., NACE, D. M., Kinetics of catalytic cracking selectivity in fixed, moving and fluid-bed reactors. AIChE J., **16**(3), 397-404, 1970.
- WEEKMAN, V. W., Lumps, models and kinetics in practice. AIChE Monograph Series, **75**(11), 1979.
- WEISZ, P. B., GOODWIN, R. D., Combustion of carbonaceous deposits within porous catalyst particles I. Diffusion controlled kinetics. J. of Catalysis, **2**, 397-404, 1963.
- WEISZ, P. B., Combustion of carbonaceous deposits within porous catalyst particles III. The CO₂/CO product ratio. J. of Catalysis, **6**, 425-430, 1966a.
- WEISZ, P. B., GOODWIN, R. D., Combustion of carbonaceous deposits within porous catalyst particles II. Intrinsic burning rate. J. of Catalysis, **6**, 227-236, 1966b.
- WOJCIECHOWSKI, B. W., Atheoretical treatment of catalyst decay. Can. J. Chem. Engng., **46**, feb., 1968.
- WOJCIECHOWSKI, B. W., The kinetics foundations and the practical application of the time on stream theory of catalyst decay. Cat. Rev. Sci. Eng., **9**(1), 79-113, 1974.
- WOLLASTON, E. G., et al. What influences catcracking. Hyd. Proc., sept., 93-100, 1975.
- YANG, W-C., A correlation for solid friction factor in vertical pneumatic conveying lines. AIChE J., **24**(3), 548-552, 1978.
- YATES, J. G., Fundamentals of Fluidized-bed Chemical Process. Butterworths, 1983.
- YEN, L. C. et al. FCCU regenerator temperature effects evaluated. Oil and Gas J., sep. 16, 87-92, 1985.
- YERUSHALMI, J., AVIDAN, A., High velocity fluidization. in Fluidization, 2ª edição, Editado por Davidson, J. F., Clift, R., Harrison, D. Academic Press, 1985.

YERUSHALMI, J., Hight velocity fluidized beds. in Gas Fluidization Technology. Editado por Geldart. John Wiley e Sons Ltd, 1986.

ZHENG, Y.-Y., Dynamic modeling and simulation of a catalytic cracking unit. Computers Chem. Engng. **18**(1), 39-44, 1994.

STEADY STATE MODELING AND SIMULATION OF A FCC-UNIT

M.A.Lansarin

Department of Chemical Engineering, UFRS, Porto Alegre, RS, Brazil. Marla@enq.ufrgs.br

ABSTRACT

In this work we present a model of the FCC-unit in order to describe the reactor (riser), in which the catalytic cracking reactions occur, and the regenerator, in which the spent catalyst is regenerated by burning the coke formed during the cracking. Combining the models of these two sub-units we can analyse their interaction and the consequences thereof on the operation of the unit.

One of the main problems found in riser modeling is the complexity of the reacting mixture, with thousands of individual compounds. In the present work these problems have been treated by the technique of "lumping". A simple plug-flow model, whose validity is confirmed by experimental tracer results on industrial -scale risers, was used in riser modeling. The model of the riser is composed by a DAE-system, which was solved using the LSODE-code.

The model of the regenerator is essentially a single CSTR. This simplification has been shown to be adequate when their results are compared with those of industrial units. Though simplified the model is still highly non-linear and its solution using an homotopy package revealed a complicated bifurcation behaviour with different types of singularities like cycles and isolas.

The FCC-unit can be simulated by coupling the regenerator and riser models. As a basis for the simulation we used a FCC-unit of a brazilian refinery. The feedstock of such FCC-unit is exclusively a HFO. The results of the simulation are in good accordance with the experimental ones, mainly when one considers that the parameters of the kinetic model were obtained for a catalyst whose characteristics certainly differ from the one used in the industrial unit. The simulation has shown that for the operating conditions of the unit only one steady-state exists. However, the simulation of a FCC-unit fed with a HFO/LFO mixture has shown the possibility of three different steady-states.