

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

***Desenvolvimento de Modelo Computacional para Craqueamento
Térmico***

AUTOR: FABIAN ANDREY DIAZ MATEUS
ORIENTADOR: Prof. Dr. RUBENS MACIEL FILHO

Dissertação de mestrado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos para
obtenção do título de mestre em
Engenharia Química

Campinas, São Paulo
Abril de 2008

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

D542d

Diaz Mateus, Fabian Andrey

Desenvolvimento de modelo computacional para
craqueamento térmico / Fabian Andrey Diaz Mateus.--
Campinas, SP: [s.n.], 2008.

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

1. Craqueamento. 2. Petróleo - Refinação. 3. Simulação
por computador. 4. Modelos matemáticos. 5. Fornos. I.
Maciel Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Development of a computational model for thermal cracking processes

Palavras-chave em Inglês: Thermal cracking, Heavy petroleum fractions, Simulation,
Modeling, pilot plant, Industrial furnace

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Antonio Carlos Bannwart, Eduardo Coselli Vasco de Toledo,
Caliane Bastos Costa

Data da defesa: 22/04/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Fabian Andrey Diaz Mateus e aprovada em 22 de abril de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:


Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (Orientador)


Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart (Titular)


Prof. Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo (Titular)


Dra. Caliane Bastos Costa (Titular)

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



A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Rubens Maciel Filho', is written over a horizontal blue line.

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho (Orientador)

Agradecimentos

Agradeço em especial ao meu orientador, Prof. Rubens Maciel Filho, quem me deu a oportunidade de estudar e concluir com sucesso meu mestrado em engenharia química.

Agradeço a PETROBRAS pelo apoio financeiro, sem essa ajuda nunca teria podido concluir meus estudos.

RESUMO

Neste trabalho é desenvolvida a modelagem matemática e a simulação computacional de um forno para processos de conversão térmica de frações pesadas de petróleo.

O modelo cinético das reações de conversão é tomada de Sugaya (1993) a qual consta de uma reação irreversível de primeira ordem com 9 *lumps* reacionais e 24 pseudocomponentes.

Os 24 pseudocomponentes são caracterizados e suas propriedades são calculadas mediante diferentes correlações e métodos encontrados na literatura. À medida que a carga avança pela tubulação do forno, a reação ocorre gerando quantidades maiores de componentes leves alterando as condições de fluxo como decorrência de alterações físico-químicas. Estes efeitos são levados em consideração na modelagem desenvolvida. O estado da mistura é verificado para cada passo de integração mediante a equação Soave Redlich Kwong.

No caso de escoamento bifásico, as propriedades do líquido e do vapor são calculadas para determinar o regime de escoamento e calcular o *Holdup*. Este parâmetro permite estimar as propriedades de transporte, os coeficientes de transferência e a perda de carga.

Inicialmente é simulada uma unidade piloto de craqueamento térmico. Esta unidade consta de uma serpentina aquecida isotermicamente, fato pelo qual só balanço de massa é integrado. O programa encontra as constantes cinéticas mediante um algoritmo Newton – Raphson, cuja função objetivo é a diferença entre a conversão calculada e a conversão medida.

Finalmente o forno industrial é simulado. Balanços de massa, momento, energia e temperatura de parede são integrados. Os resultados obtidos apresentam boa concordância com os dados do forno 23H – 1 (Refinaria Presidente Bernardes, Cubatão) para craqueamento térmico. Deposição de coque na tubulação é avaliada para analisar o comportamento do processo.

O programa desenvolvido permite o estudo do processo de craqueamento térmico para processos de conversão térmica como o coqueamento retardado e visco-redução. Novos parâmetros operacionais podem ser estudados, diferentes cargas e estratégias de controle podem ser simuladas e avaliadas com o *software* desenvolvido.

ABSTRACT

The mathematical modeling and the computational simulation of a process furnace for thermal conversion of heavy oil fractions is developed in this work.

Kinetics of conversion reactions is from Sugaya (1993). It is based in a first order irreversible reaction with 9 lumps and 24 pseudocomponents.

The 24 pseudocomponents are characterized and their properties calculated by different correlations and methods available in the literature. As walks through the furnace tubes, the feed, initially liquid, reacts generating light fractions and gas. The state of the mixture is checked for each integration step by a subroutine based on the Soave Redlich Kwong equation.

When two phases are flowing, properties of the liquid and vapor are calculated to determine the flow regime and the holdup. This parameter allows to calculate the transport properties and the heat transfer and pressure drop coefficients.

Initially, a thermal cracking pilot plant is simulated. This unit is formed by a reactor coil that is isothermally quenched; consequently, only mass balance is integrated. The program finds the kinetic constants by a Newton – Raphson algorithm whose objective function is the difference between the calculated and measured conversion.

Finally, an industrial furnace is simulated. Mass, momentum, wall temperature and energy balances are integrated. Results show good agreement whit the data reported from the industrial furnace 23-H-1 (Refinery Presidente Bernardes, Cubatão) for thermal cracking. Coke deposition in tubes is tested to analyze the performance of the process.

The program developed in this work allows an insight study of thermal cracking processes such as delayed coking and visbreaking. New operational parameters, different feeds, control strategies and many other parameters can be studied.

SUMARIO

RESUMO.....	V
ABSTRACT	VII
SUMARIO.....	IX
NOMENCLATURA	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS.....	2
1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	3
2. REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 CRAQUEAMENTO TÉRMICO, PRINCIPAIS PROCESSOS INDUSTRIAIS.....	4
2.1.1 Viscorredução.....	5
2.1.2 Coqueamento retardado.....	8
2.1.3 Coqueamento fluido.....	15
2.1.4 Flexicoking.....	19
2.1.5 Eureka	21
2.1.6 HSC (High Conversion Soaker Cracking).....	23
2.2 MECANISMO REACIONAL DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO.....	26
2.2.1 Ligações de carbono	26
2.2.2 Reações predominantes.....	27
2.2.2.1 Craqueamento de parafinas.....	28
2.2.2.2 Craqueamento de olefinas	29
2.2.2.3 Craqueamento de naftenos.....	30
2.2.2.4 Craqueamento de alquilaromáticos e aromáticos	31
2.2.2.5 Craqueamento de compostos sulfurados.....	32
2.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO.....	33
2.3.1 Rendimento no craqueamento	34
2.3.2 Sistemas com <i>lumps</i>	34
2.3.2.1 Modelo de Del Bianco	35
2.3.2.2 Modelos com asfaltenos	37
2.3.2.3 Modelo de Singh	40

2.4	FORNOS INDUSTRIAIS	41
2.4.1	Fornos de coqueamento retardado e viscorredução	42
2.4.2	Simuladores comerciais.....	43
2.4.3	Simuladores na literatura.....	44
2.5	CONCLUSÕES	45
3.	MODELO REACIONAL.....	46
3.1	DADOS EXPERIMENTAIS	46
3.1.1	Descrição do aparato experimental	46
3.1.2	Consolidação dos resultados.....	48
3.2	MODELO DE SUGAYA.....	49
3.3	EQUAÇÕES DO MODELO DE SUGAYA	52
3.3.1	Equações do modelo	53
3.4	PROGRAMA PARA CÁLCULO DE RENDIMENTOS	60
3.4.1	Funcionamento do programa.....	60
3.4.1.1	<i>Diagrama de blocos do programa rendimentos</i>	<i>61</i>
3.4.1.2	<i>Exemplo programa rendimentos</i>	<i>61</i>
3.4.2	Resultados do modelo reacional.....	63
3.5	CONCLUSÕES	65
4.	MODELAGEM DA UNIDADE PILOTO.....	66
4.1	INTRODUÇÃO	66
4.1.1	Programa craqueamento isotérmico.....	67
4.2	DESENVOLVIMENTO	68
4.3	CONCLUSÕES	79
5.	MODELAGEM DO FORNO INDUSTRIAL	80
5.1	INTRODUÇÃO	80
5.1.1	Programa craqueamento isotérmico.....	81
5.2	DESENVOLVIMENTO	83
5.3	CONCLUSÕES.....	99
6.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	100
6.1	CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	100
6.1.1	Cinética da formação de coque	100
6.1.2	Transferência de calor no forno.....	102

7. REFERÊNCIAS.....	103
8. ANEXOS	110
8.1 EQUAÇÕES E MÉTODOS DISPONÍVEIS NOS PROGRAMAS	110
8.1.1 Peso molecular e temperatura de ebulição normal.....	110
8.1.1.1 <i>Riazi – Daubert (1986)</i>	110
8.1.1.2 <i>Riazi – Daubert (1980)</i>	110
8.1.1.3 <i>Twu (1984)</i>	111
8.1.1.4 <i>API (1997) – Procedure 2B2.1</i>	111
8.1.2 Temperatura crítica e pressão crítica	111
8.1.2.1 <i>Riazi – Daubert (1987)</i>	111
8.1.2.2 <i>Twu (1984)</i>	112
8.1.2.3 <i>Lee – Kesler (1976)</i>	112
8.1.3 Volume crítico.....	113
8.1.3.1 <i>Riazi – Daubert (1987)</i>	113
8.1.3.2 <i>Twu (1984)</i>	113
8.1.3.3 <i>Moura (1992)</i>	113
8.1.3.4 <i>Hall – Yarborough (1971)</i>	114
8.1.4 Fator acêntrico.....	114
8.1.4.1 <i>Kesler – Lee (1976)</i>	114
8.1.5 Equilíbrio de fases	114
8.1.5.1 <i>Soave (1972)</i>	114
8.1.6 Densidade de misturas líquidas.....	115
8.1.6.1 <i>Hankinson – Thomson (1979)</i>	116
8.1.6.2 <i>Spencer – Danner (1973)</i>	116
8.1.7 Viscosidade de gases puros.....	117
8.1.7.1 <i>Stiel – Thodos (1961)</i>	117
8.1.7.2 <i>API (1997) Procedure 11B1.1</i>	118
8.1.8 Viscosidade de frações gasosas	118
8.1.8.1 <i>Stiel – Thodos (1961)</i>	118
8.1.8.2 <i>Dean – Stiel (1965)</i>	119
8.1.8.3 <i>Yoon – Thodos (1970)</i>	119
8.1.9 Viscosidade de frações líquidas	120

8.1.9.1	<i>Twu (1985)</i>	120
8.1.9.2	<i>API (1997) Procedure 11A4.2</i>	121
8.1.10	Viscosidade de misturas gasosas.....	122
8.1.10.1	<i>Bromley – Wilke (1951)</i>	122
8.1.11	Viscosidade de misturas líquidas.....	122
8.1.11.1	<i>Kendall – Monroe (1917)</i>	122
8.1.12	Tensão superficial.....	122
8.1.12.1	<i>API (1997) procedure 10A3.2</i>	123
8.1.13	Holdup.....	123
8.1.13.1	<i>Hughmark (1962)</i>	123
8.1.13.2	<i>Rouhani – Axelsson (1970)</i>	124
8.1.13.3	<i>Dix (Coddington – Macian, 2002)</i>	124
8.1.13.4	<i>Chato, Newell, Wilson, Yashar, Kopke, Graham (2001)</i>	125
8.1.13.5	<i>Awad – Muzychka (2005)</i>	125
8.1.14	Perda de carga escoamento monofásico.....	126
8.1.14.1	<i>Romeo, Royo, Monzon (2002)</i>	126
8.1.15	Perda de carga escoamento bifásico.....	126
8.1.15.1	<i>Olujić (1985)</i>	126
8.1.15.2	<i>Beattie – Whalley (1982)</i>	128
8.1.16	Capacidade calorífica de frações líquidas.....	129
8.1.16.1	<i>API (1997) Procedure 7D2.2</i>	129
8.1.17	Capacidade calorífica de frações gasosas.....	129
8.1.17.1	<i>API (1997) Procedures 7D4.2, 7D3.6, 7E1.6, 6B1.8</i>	129
8.1.18	Entalpia de frações líquidas.....	132
8.1.18.1	<i>API (1997) Procedure 7B4.7</i>	132
8.1.19	Entalpia de frações gasosas.....	132
8.1.19.1	<i>API (1997) Procedures 7B4.7, 7B3.1, 7B3.2, 6B1.8</i>	132
8.1.20	Condutividade térmica de frações líquidas.....	133
8.1.20.1	<i>API (1997) Procedure 12A3.2</i>	134
8.1.21	Condutividade térmica de gases.....	134
8.1.21.1	<i>API (1997) Procedures 12B1.1, 12C1.1, 12B3.1</i>	134
8.1.22	Condutividade térmica de misturas líquidas.....	135

8.1.22.1	<i>API (1997) Procedure 12A2.1</i>	135
8.1.23	Condutividade térmica de misturas gasosas	135
8.1.23.1	<i>API (1997) Procedure 12B2.1</i>	135
8.1.24	Coeficientes de transferência de calor.....	136
8.1.24.1	<i>Escoamento monofásico, Sieder – Tate (1936)</i>	136
8.1.24.2	<i>Escoamento Bifásico, Kim – Ghajar (2006)</i>	136
8.1.25	Coeficiente global de transferência de calor	137
8.1.26	Calor de combustão.....	138
8.1.26.1	<i>API (1997) procedure 14A1.3</i>	138
8.1.27	Calor de reação	138
8.1.27.1	<i>Nelson (1969)</i>	138

NOMENCLATURA

A_T = Área total da tubulação (m)

bbl = Barril

BTU = *British Thermal Unit*

C = Fração mássica

C_{350} = Fração mássica de componentes com temperatura de ebulição superior a 350°C

C_p = Capacidade calorífica (Kj/Kg K)

Cq = Coque

D = Diâmetro da tubulação (m)

De = Destiláveis

DEA = Dietilamina

Enx = Enxofre (% massa)

GLP = Gás Liquefeito de Petróleo

G_T = Fluxo total (Kg/s)

h = *Holdup*

I = Intermediário na reação

K = Constante de reação (1/s)

K_{UOP} = Fator de caracterização

K_W = Condutividade térmica da tubulação (W/mK)

P = Pressão (PSI)

PIE = Ponto inicial de ebulição

PM = Peso molecular

Q = Fluxo de calor (W/m²)

R350- = Fração mássica de componentes com temperatura de ebulição inferior a 350°C

RA = Resíduo atmosférico

r_c = Taxa de reação de coque (kg/m³s)

RCC = Resíduo carbônico Conradson

RV = Resíduo de vácuo

S = Área transversal da tubulação (m)

SCF = *Standard Cubic Foot*

SPGR = Densidade relativa 60/60

T = Temperatura (°C)

t = Tempo (s)

T_b = Temperatura normal de ebulição (°C)

t_c = Espessura de coque (m)

U = Coeficiente global de transferência de calor (W/m²K)

X = Distancia (m)

ΔH = Calor de reação (Kj/Kg)

Greco

ρ_c = Densidade do coque (kg/m³)

ρ = Densidade (kg/m³)

Subscritos

C = Coque

el = Elevação

L = Líquido

TP = Duas fases (*Two Phase*)

V = Vapor

W = Parede (*Wall*)

1. INTRODUÇÃO

A demanda por produtos valiosos derivados do petróleo como destilados leves, gasolina e óleos lubrificantes está aumentando constantemente, enquanto que a demanda de produtos de baixo custo como *fuel oil* e hidrocarbonetos pesados está diminuindo. As refinarias têm voltado sua atenção aos processos de conversão de resíduos visando aumentar a produção de derivados valiosos do petróleo. Ao mesmo tempo, as restrições ambientais vêm sendo mais severas tendo como resultado especificações mais rigorosas nos produtos do refino. Estas tendências têm posto em evidência a importância dos processos que convertem frações pesadas de petróleo em valiosos derivados leves (Rana, Sámano, Ancheyta & Diaz, 2007).

Os melhores esquemas para o processamento de petróleos pesados envolvem o emprego de unidades de coqueamento retardado '*Delayed coking*' (Vartivarian & Andrawis, 2006). O motivo é o baixo custo de investimento, os baixos custos de operação destas unidades e sua adequação para tratar óleos pesados.

A conversão térmica é muito importante no tratamento de resíduos. O craqueamento térmico ocorre quando um hidrocarboneto é aquecido acima dos 400°C. Acima desta temperatura, as moléculas começam a se quebrar pela ação do calor fornecido. O resultado da reação são hidrocarbonetos mais leves e coque.

Os principais processos de conversão térmica são o coqueamento retardado e a viscorredução. O coqueamento retardado, mesmo sendo um dos processos mais antigos, continua sendo o processo mais usado pelas refinarias para o processamento de frações pesadas devido a sua inerente flexibilidade para manejar qualquer tipo de resíduo. Pressão e temperatura são as principais variáveis que determinam o rendimento dos produtos. A viscorredução é

basicamente um coqueamento retardado menos severo para evitar a formação de coque.

O principal equipamento neste tipo de processo é o forno reacional. Este equipamento fornece a energia necessária para o desenvolvimento das reações de conversão.

Neste trabalho são desenvolvidos a modelagem matemática e *softwares* para a simulação do forno para processos de conversão térmica de frações pesadas de petróleo. O programa permite o estudo do processo de craqueamento térmico e permite simular o comportamento de um forno e analisar novas unidades de conversão térmica. Os resultados obtidos apresentam boa concordância com dados reais do processo.

1.1 OBJETIVOS

O primeiro objetivo deste trabalho é desenvolver um modelo matemático para o processo de craqueamento térmico de frações pesadas de petróleo. O modelo descreve o comportamento físico-químico de uma carga de petróleo que reage na fornalha de uma unidade piloto e de uma planta industrial.

O segundo objetivo é o desenvolvimento de um *software* que simule uma unidade piloto de craqueamento térmico e permita ajustar as constantes cinéticas com dados experimentais.

O terceiro objetivo é o desenvolvimento de um *software* que simule uma fornalha industrial para processos de conversão térmica como coqueamento retardado ou visco-redução.

O ultimo objetivo é a validação do modelo proposto comparando os resultados da simulação com dados reais de processo e analisar o efeito da deposição de coque no desempenho do processo.

1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O Capitulo 2 “Revisão da Literatura” apresenta um resumo dos principais processos industriais de conversão térmica usados para o processamento de frações pesadas de petróleo. Apresentam-se também os principais mecanismos das reações de craqueamento e uma revisão bibliográfica das principais cinéticas encontradas na literatura. No final do capitulo é apresentado uma breve resenha sobre os fornos industriais e os principais simuladores comerciais.

O Capitulo 3 “Modelo Reacional” descreve o modelo reacional usado neste trabalho e apresenta a construção do programa que caracteriza a carga em função da conversão.

O Capitulo 4 “Modelagem da Unidade Piloto” mostra o modelo matemático desenvolvido e a construção de um programa que simula uma unidade piloto de craqueamento isotérmico. O programa é usado para ajustar as constantes cinéticas com dados experimentais.

O Capitulo 5 “Modelagem do Forno Industrial” apresenta o modelo matemático e a construção de um programa que simula um forno industrial para processos de conversão térmica. O programa é avaliado com dados industriais e a deposição de coque na tubulação é analisada.

No Capitulo 6 “Conclusões e Sugestões” apresentam-se às conclusões finais do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 CRAQUEAMENTO TÉRMICO, PRINCIPAIS PROCESSOS INDUSTRIAIS.

Quando frações de petróleo são aquecidas a temperaturas superiores a 400°C as reações de radical livre começam a quebrar as moléculas da mistura. A conversão térmica não requer a adição de catalisador, sendo este processo a tecnologia mais antiga disponível para conversão de resíduos. A severidade do tratamento térmico determina a conversão e as características do produto. O tratamento térmico vai desde conversão leve para redução da viscosidade até ultrapirólise para conversão completa a olefinas e frações leves. Maior temperatura requer menor tempo de residência para atingir certa conversão. A severidade do processo é uma combinação de tempo de reação e temperatura para atingir certa conversão.

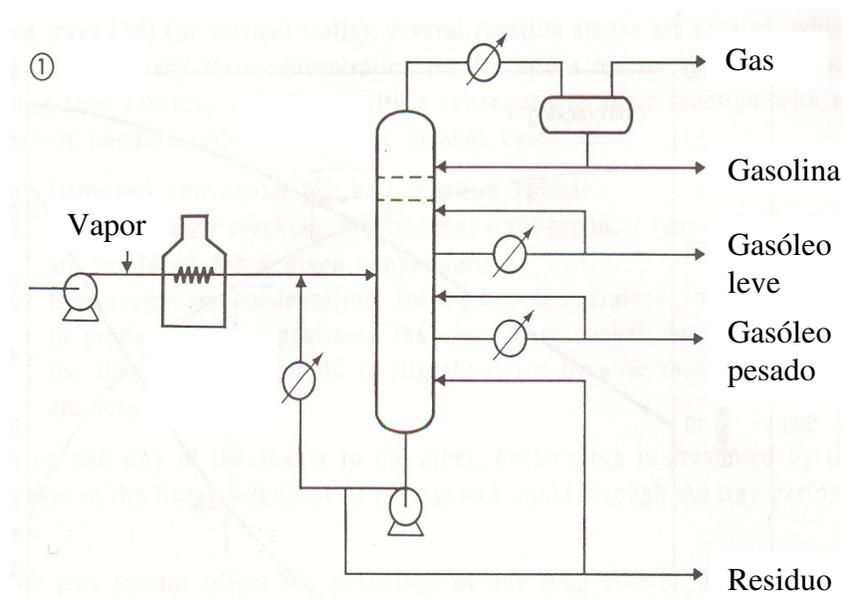
Se não ocorrerem reações laterais, então tempos muito longos a baixa temperatura deveriam ser equivalentes a tempos muito curtos a alta temperatura. No entanto, reações térmicas podem derivar numa grande variedade de diferentes reações, então a seletividade para um determinado produto varia com a temperatura e a pressão. Processos de baixa e alta severidade são freqüentemente usados para o processamento de frações de resíduo, enquanto que condições de ultrapirólise são usadas comercialmente para o craqueamento de etano, propano, butano e destilados leves para produzir etileno e olefinas maiores. A seguinte tabela apresenta a severidade de diferentes processos térmicos.

Tabela 2.1 Severidade dos processos térmicos (Gray, 1994)

Nível de severidade	Processo	Temperatura (°C)	Conversão
Baixa	Viscorredução	425-500	Baixa
Alta	Coqueamento retardado	435-480	Alta
	Hidro-craqueamento	420-440	Media-Alta
	Coqueamento fluido	510-540	Alta
Extrema	Ultrapirólise		Alta

2.1.1 Viscorredução

Este processo de conversão térmica leve (baixa) tem como objetivo reduzir a viscosidade do resíduo do petróleo para que possa ser facilmente bombeado. A viscorredução aplica a conversão térmica leve a baixo custo e baixa severidade para melhorar as características reológicas sem atingir uma conversão significativa a destiláveis. Tempos de residência curtos são necessários para evitar reações de polimerização e coqueamento. No entanto, aditivos podem suprimir deposições de coque nos tubos do forno. Um esquema do processo de viscorredução é mostrado na Figura 2.1.



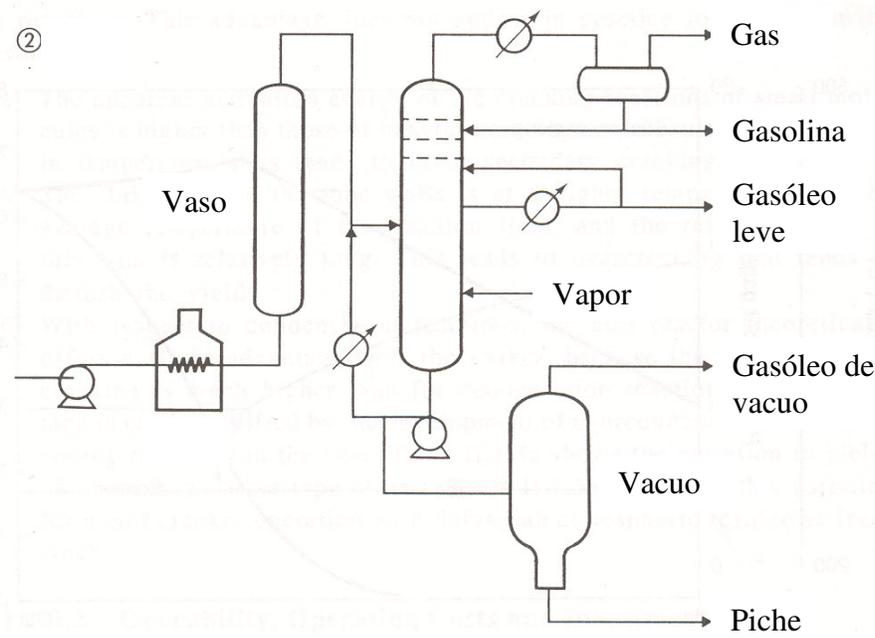


Figura 2.1 Processo de viscorredução (1) sem vaso de maturação, (2) com vaso de maturação (Le Page, 1992).

O processo de viscorredução consiste de um forno de reação seguido de uma etapa de aquecimento com óleo reciclado. O produto da mistura é logo fracionado. Todas as reações neste processo ocorrem à medida que a carga escoia pela tubulação do forno de reação. A severidade é controlada pelo fluxo através do forno e a temperatura; condições típicas estão na faixa de 475 – 500°C na saída do forno com um tempo de residência de 1 – 3 minutos. Os tempos de campanha são de 3 – 6 meses antes que o coque deva ser removido dos tubos do forno. A pressão de operação esta na faixa de 0.7 – 5 MPa dependendo no grau de vaporização e no tempo de residência desejado.

Um processo alternativo utiliza temperaturas de forno mais baixas e tempos de residência mais longos instalando um tambor de residência ou vaso de maturação “*soaking drum*” entre o forno e a fracionadora. A desvantagem desse processo é a necessidade de descoquear o tambor. (Figura 2.1)

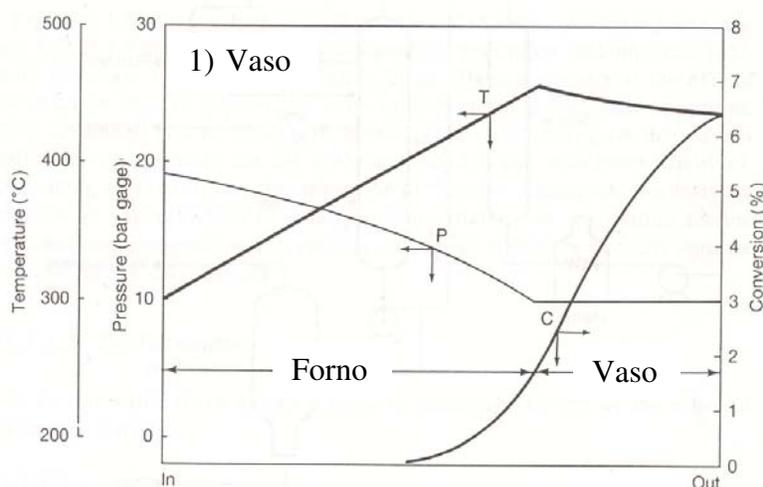
A utilização do vaso de maturação fornece tempo de residência para as reações e permite operar o forno a temperaturas mais baixas o que resulta em economia de combustível. Ocorre um aumento no tempo de campanha da unidade

(de 6 para 12 meses), uma redução no investimento, uma maior tolerância a erros operacionais e uma maior seletividade no processo. Sob típicas condições de viscorredução, moléculas pequenas craqueiam mais lentamente que as maiores e têm também maior energia de ativação. Como a temperatura média no processo com vaso de maturação é menor, a tendência do processo é ser seletivo para formação de gásóleo em detrimento de gasolina e gases, o que é desejável.

A fim de evitar uma recirculação indesejável no vaso de maturação, são instalados prato perfurados no mesmo (a recirculação diminui a estabilidade do resíduo gerado). O tempo médio de descoqueamento deste vaso é de uma semana e os métodos podem variar entre hidráulicos, pneumáticos e mecânicos. O coque retirado pode ser incinerado.

A principal limitação do processamento térmico é que os produtos podem ser instáveis. O craqueamento térmico a baixas pressões gera olefinas particularmente na faixa das naftas. Estas olefinas dão um produto muito instável que tende a polimerizar e formar piches e gomas. A fração pesada pode formar sólidos e sedimentos que também limitam a faixa de conversão.

Na Figura 2.2 pode ser visto como a temperatura menor com vaso de maturação atinge a mesma conversão quanto o processo sem vaso de maturação e maior temperatura.



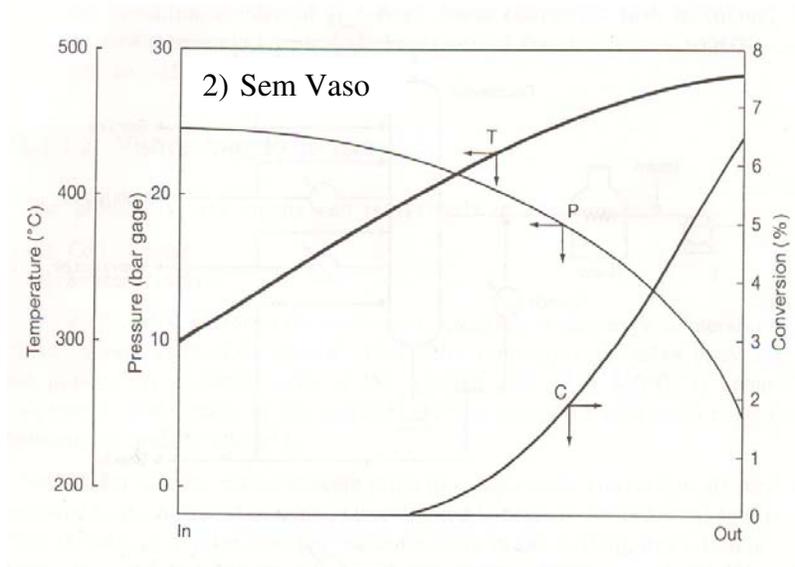


Figura 2.2 Temperatura, pressão e conversão no processo de viscorredução com (1) com vaso de maturação, (2) sem vaso de maturação (Le Page, 1992).

A Tabela 2.2 apresenta os rendimentos típicos obtidos no processamento de diferentes cargas.

Tabela 2.2 Rendimentos típicos na viscorredução (Sugaya, 1993)

Produtos (% massa)	RV Árabe leve	RV Bachaquero	RV Maia	RA Enchova Central
C ₄ -	2,2	2,2	2,6	2,24
Gasolina	4,4	4,8	3,0	4,76
Gasóleo	12,3	12,5	8,4	9,49
Resíduo	81,2	80,5	86,6	83,5

RV = resíduo de vácuo, RA = resíduo asfáltico

2.1.2 Coqueamento retardado

O processo do coqueamento retardado, mostrado esquematicamente na Figura 2.3, é amplamente usado para tratar resíduos pesados e é particularmente atrativo quando o coque verde produzido pode ser vendido como ânodo na fabricação de alumínio ou como carvão para fabricação de grafite. O processo usa

tempos longos de reação na fase líquida para converter o resíduo em gases, destiláveis e coque. As reações de condensação geram um coque altamente aromático com tendência a reter enxofre, nitrogênio e metais.

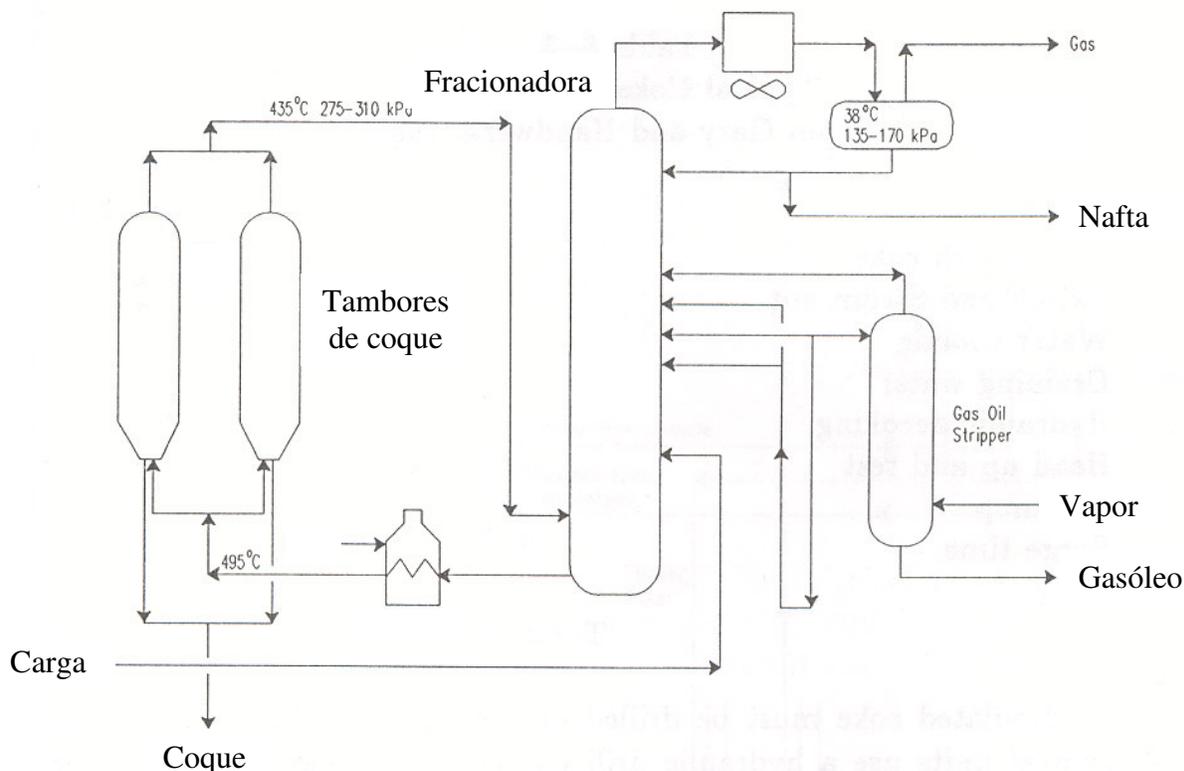


Figura 2.3 Processo de coqueamento retardado (Gray, 1994)

A carga da unidade, após pré-aquecimento com outras correntes do processo, entra no fundo da fracionadora, onde se mistura com o reciclo formando a carga combinada (Figura 2.3).

Após aquecimento no forno, onde as reações se iniciam, a carga combinada e parcialmente vaporizada segue para o tambor de coque, local em que o líquido permanece até a conversão total em coque e hidrocarbonetos mais leves que vaporizam e saem pelo topo.

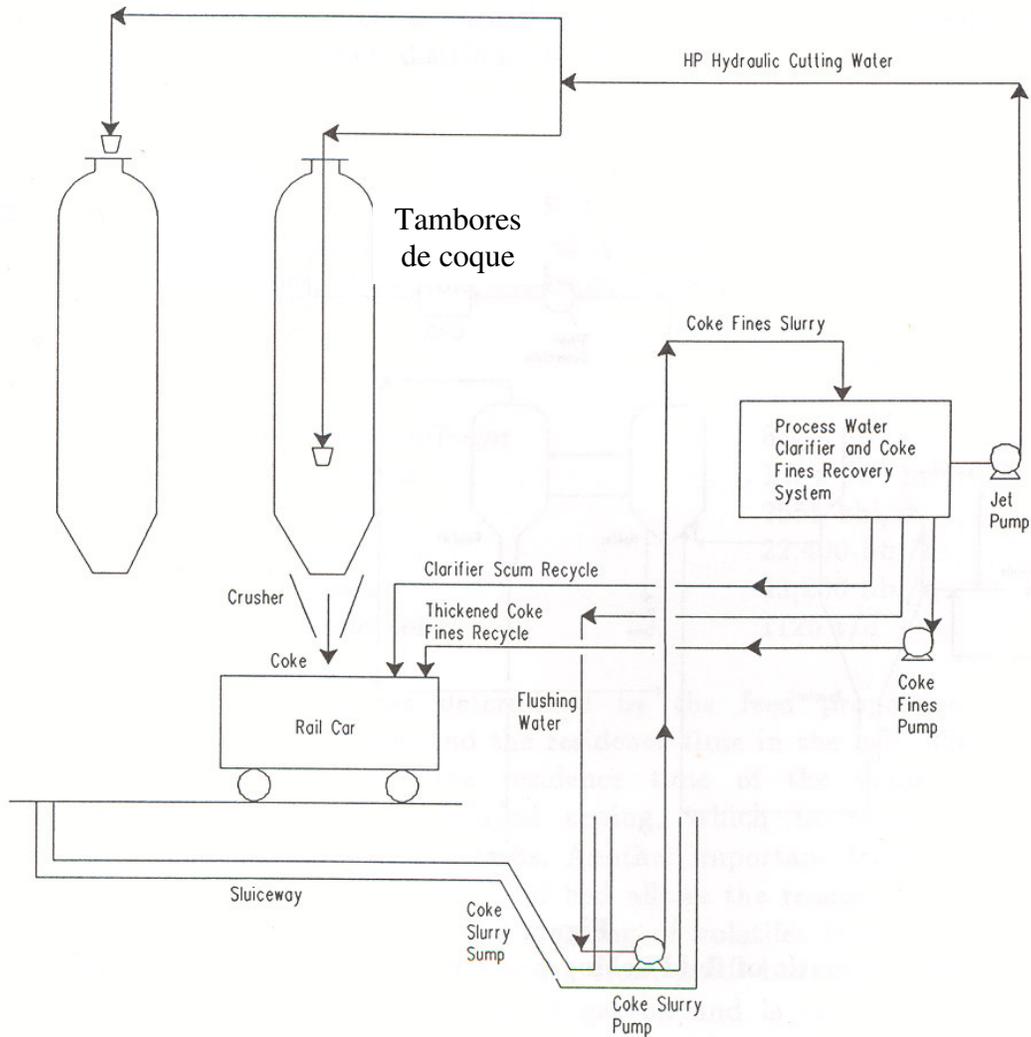


Figura 2.4 Sistema de manuseio de coque nos tambores de coqueamento retardado (Gray, 1994).

Os vapores do topo do tambor são bruscamente resfriados com uma injeção de gásóleo frio e seguem para a parte inferior da torre, onde são lavados e parcialmente condensados com o refluxo circulante de gásóleo pesado e eventualmente, com parte da carga fresca. A parcela condensada nesta seção constitui o reciclo de carga para o forno. A parcela não condensada é fracionada na seção superior da torre. Pelas retiradas laterais saem a nafta pesada, o gásóleo leve, o gásóleo médio e o gásóleo pesado. Os vapores que deixam a torre

pelo topo são parcialmente condensados obtendo-se uma nafta leve que retorna à torre como refluxo de topo.

O restante da nafta leve e a parte não condensada dos vapores de topo seguem para a seção de recuperação de gases onde a nafta é retificada, o GLP recuperado e o gás combustível enviado para tratamento com DEA (Dietanolamina). O GLP também é tratado com DEA e os gases ácidos obtidos são enviados para a unidade de recuperação de enxofre. A nafta leve passa por tratamento cáustico regenerativo e em alguns casos a nafta pesada também sofre este tipo de tratamento.

Quando o tambor de coque está cheio, o efluente do forno é desviado para outro tambor de modo que o coque possa ser removido e a unidade continue operando. A remoção do coque é feita com uma ferramenta hidráulica especial, após a purga com vapor de água e o resfriamento.

Durante a purga e resfriamento com água, o efluente de topo do tambor é enviado para o sistema de *blowdown*. O óleo pesado e recuperado no tambor de *blowdown* e o óleo leve e a água, após resfriamento com ar, são separados e recuperados no separador apropriado. Os gases não condensados são enviados para tocha ou para o sistema de topo da fracionadora pelo sistema de compressão de gases de *blowdown*.

O coque do tambor cai num poço e de lá é removido com uma ponte rolante e transportado por correias até o silo (Figura 2.4)

A água, contendo partículas de coque, é recuperada em decantadores para que possa ser reutilizada no próximo resfriamento e descoqueamento.

Antes de colocar o tambor novamente em operação é necessário purgá-lo com vapor e reaquecê-lo com parte do efluente de topo do tambor em operação. Os hidrocarbonetos condensados são removidos pelo fundo do tambor, através do

sistema de condensado dos tambores de coque. A tabela 2.3 a seguir mostra um ciclo típico de operação destes tambores.

A qualidade da carga afeta sensivelmente a qualidade e rendimento dos produtos, mas a razão de reciclo é a variável mais importante, afetando favoravelmente o rendimento e a qualidade do coque; influencia também o investimento na unidade e o custo operacional, bem como o tempo de campanha do forno.

Tabela 2.3 Ciclo típico de operação de um tambor de coque (Gray, 1994).

Operação	Duração (h)
Enchimento	24
Purga com vapor	2,5
Resfriamento com água	6
Drenagem	2
Remoção dos flanges	1
Descoqueamento	4
Recolocação dos flanges	1
Purga e teste	1
Aquecimento	5
Tempo de folga	1,5
Total	48

Ao aumentar a razão de reciclo o rendimento de gásóleo pesado diminui em favor dos outros produtos; diminuem também o ponto final de ebulição, o resíduo de carbono e teor de contaminantes daquele gásóleo; aumenta o rendimento em coque e também o tempo de campanha do forno: quando a razão de reciclo é 10%, um forno processando cargas com densidade API entre sete e dez e RCC (Resíduo Carbônico Conradson) de 20 a 22% opera continuamente por um período que varia entre seis e nove meses.

Ajusta-se a razão de reciclo fixando-se a temperatura do vapor da chaminé da fracionadora que por sua vez é controlada pelo refluxo circulante

inferior de gásóleo pesado ou pela injeção de carga fresca pela entrada superior. Razões de reciclo elevadas tendem a diminuir a diferença de temperatura entre a saída do fomo e o topo dos tambores, pois o reciclo é menos reativo que a carga e atua como fluido térmico, transferindo calor do forno para o tambor de coque. A procura de maior lucratividade tem levado muitas unidades a operar com a menor razão de reciclo possível, limitada pela qualidade do gásóleo pesado produzido e pelo tempo de campanha dos fornos.

Esta influência do reciclo sobre o tempo de campanha é explicada pela maior solubilidade dos asfaltenos, precursores da formação de coque, em meios de caráter aromático.

Outra variável operacional importante é a temperatura de coqueamento que afeta o rendimento e o teor de matéria volátil do coque. Uma parte dos hidrocarbonetos pesados que seriam convertidos no tambor de coque passará pelo topo do mesmo sem reagir quando a temperatura for aumentada. A Figura 2.5 apresenta o rendimento em coque em função da temperatura, pressão e reciclo.

Esta temperatura é função do calor fornecido no forno, isto é, da temperatura de saída do forno e também da razão de reciclo (os coques especiais exigem temperaturas mais elevadas). Se a temperatura do tambor for muito baixa as reações não se completam e pode-se ter um coque com alto teor de voláteis ou, até mesmo, a formação de piche. Por outro lado, temperaturas altas propiciam a formação de um coque excessivamente duro e difícil de ser removido do tambor pelo equipamento de descoqueamento hidráulico, além de favorecer o coqueamento prematuro dos tubos dos fornos e das linhas de transferência.

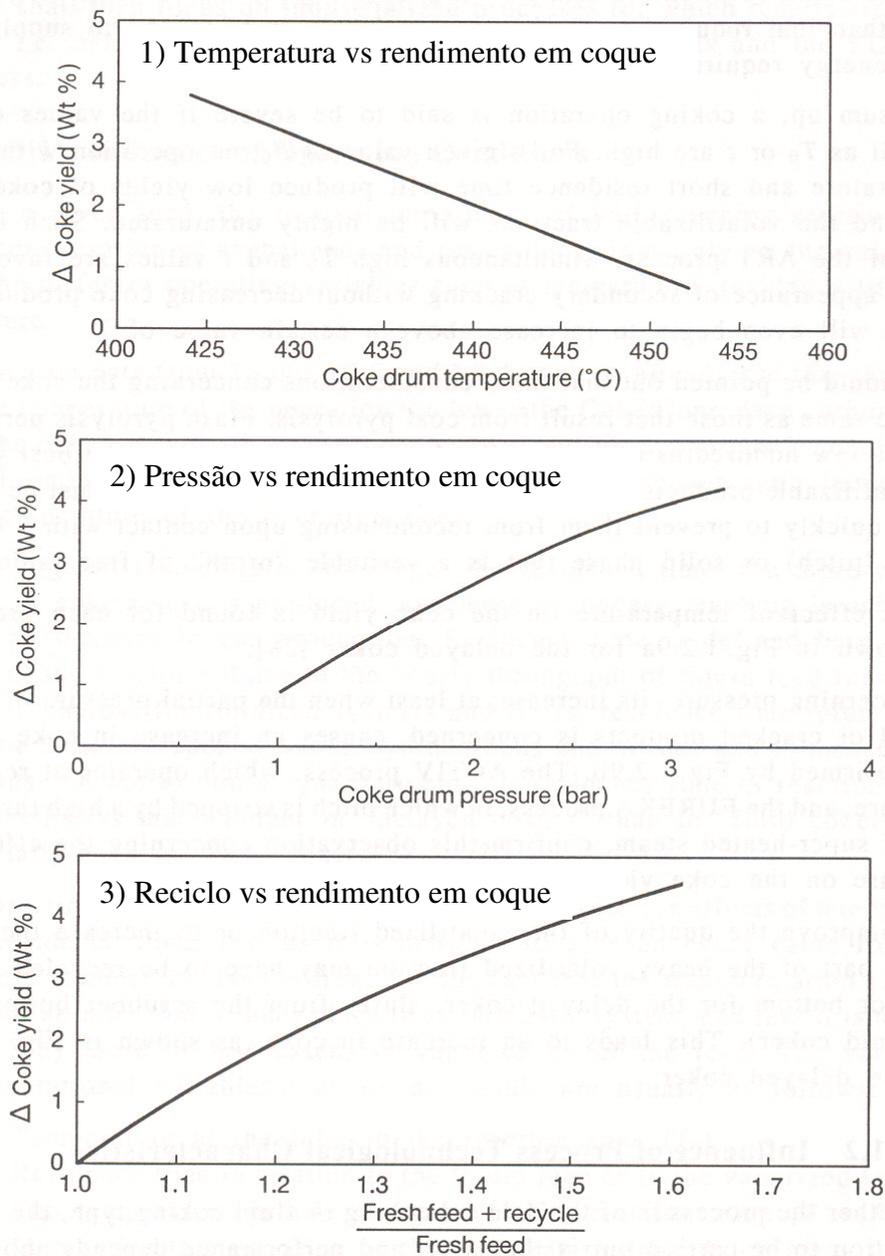


Figura 2.5 Rendimento de coque em função da (1) temperatura, (2) pressão e (3) Razão de reciclo (Le Page, 1992).

O efeito da pressão no tambor de coque é similar ao da razão de reciclo. Ou seja, a redução da pressão de operação do tambor de coque tem o efeito de vaporizar mais hidrocarbonetos pesados que ficariam retidos no tambor e seriam convertidos em coque e produtos mais leves. Com isso, o rendimento e o ponto final de ebulição do gasóleo pesado aumentam.

A unidade de coqueamento opera com uma faixa estreita de variação de pressão. O instrumento chave de controle de pressão é o controlador que mantém constante a pressão na fracionadora. A pressão no topo do tambor de coque é fixada em função do tipo de operação. Na produção de coques especiais, onde o máximo rendimento de coque é desejado, opera-se com pressões mais altas. Na produção de coque esponja, onde se deseja minimizar o rendimento de coque, opera-se com pressões mais baixas. A faixa ótima de operação da pressão no topo do tambor apresentada na literatura é de 1,1 a 2,1 Kgf/cm² para produção de coque esponja.

O tempo de coqueamento tem influência na qualidade do coque produzido. Uma redução neste tempo provoca o aumento da matéria volátil do coque; uma redução de 6 horas no ciclo aumenta o teor de matéria volátil em cerca de um por cento em massa. A seguinte tabela mostra o rendimento no coqueamento de resíduo de vácuo Tia Juana.

Tabela 2.4 Rendimento no coqueamento retardado de RV Tia Juana (Sugaya, 1993)

H ₂ S	1,1 % massa
Frações leves	11,1 % massa
Naftas	25,6 % volume
Destilados médios	26,4 % volume
Gasóleos	13,8 % volume
Coque	33,0 % massa

2.1.3 Coqueamento fluido

O processo de coqueamento *semi-batch* é mais atrativo para processar pequenos volumes de resíduo devido ao trabalho necessário no descoqueamento dos tambores ao final de cada ciclo. O rendimento de destilados de coqueamento pode ser melhorado reduzindo o tempo de residência dos vapores. Com o objetivo

de simplificar a manipulação do coque produzido e aumentar o rendimento em produtos, a Exxon desenvolveu o coqueamento em leito fluidizado denominado *fluid coking* nos anos 50. (Figura 2.6)

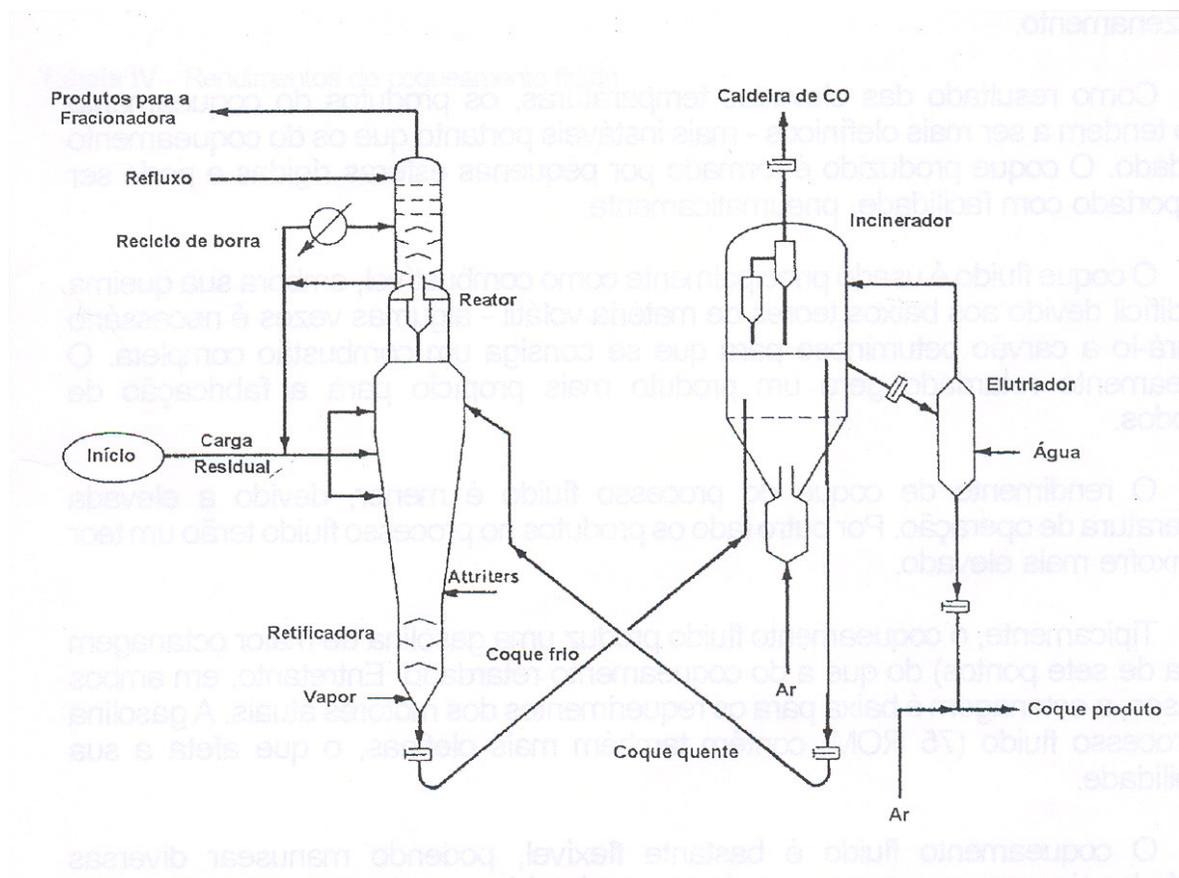


Figura 2.6 Processo de coqueamento fluido (Speight, 1999)

Neste processo contínuo, a carga fresca misturada com um reciclo de borra, é distribuída no seio do reator de leito fluidizado, mantido entre 480 e 540 °C. A decomposição térmica da carga ocorre nesta temperatura e a corrente de hidrocarbonetos resultante sobe para o topo do reator, deixando sobre as partículas de coque uma camada de produto pesado. As partículas têm uma densidade de 750-880 Kg/m³ e um diâmetro de 100-600 µm. A deposição de sucessivas camadas acaba conferindo às esferas uma estrutura laminar.

Os vapores produzidos pela decomposição térmica são lavados com gasóleo na seção de lavagem do reator, para remoção de finos de coque que

porventura tenham sido arrastados e posteriormente são conduzidos à torre fracionadora para a separação das frações desejadas de hidrocarbonetos.

As maiores partículas de coque concentram-se na seção inferior do reator e uma parte delas é quebrada com jato de vapor para obtenção das necessárias partículas finas que migram preferencialmente para o topo e servem de semente de deposição. A outra parte, após retificação com vapor para remoção do óleo residual, segue para o incinerador.

A energia necessária para o processo é obtida com a queima de uma parte do coque no incinerador. As partículas de coque aquecidas (540 a 620°C) são transferidas para o reator usando-se vapor de água para manter uma adequada fluidização.

No incinerador o coque gerado no processo é retirado. Uma corrente de água devolve ao leito fluidizado do incinerador as partículas finas de coque. As partículas maiores são resfriadas até cerca de 260°C e retiradas como coque produto. O gás efluente do incinerador possui altas quantidades de monóxido de carbono e partículas finas de coque e pode ser aproveitado numa caldeira de CO ou outro equipamento similar.

O coque produto pode ser enviado a um vaso acumulador, sendo mantido num estado fluidizado, para então ser conduzido através de transporte pneumático para armazenamento.

Como resultado das elevadas temperaturas, os produtos do coqueamento fluido tendem a ser mais olefínicos - mais instáveis do que os do coqueamento retardado. O coque produzido é formado por pequenas esferas rígidas e pode ser transportado com facilidade, pneumaticamente.

O coque fluido é usado principalmente como combustível, embora sua queima seja difícil devido aos baixos teores de matéria volátil. Algumas vezes é

necessário misturá-lo com carvão betuminoso para que se consiga uma combustão completa.

O rendimento de coque do processo fluido é menor devido à elevada temperatura de operação. Por outro lado os produtos no processo fluido terão um teor de enxofre mais elevado.

Tipicamente o coqueamento fluido produz uma gasolina de maior octanagem (cerca de sete pontos) do que o coqueamento retardado. Entretanto, em ambos os casos, a octanagem é baixa para os requerimentos dos motores atuais. A gasolina do processo fluido contém também mais olefinas, o que afeta a sua estabilidade.

O coqueamento fluido é bastante flexível, podendo manusear diversas qualidades de carga e o seu tempo de campanha é bem maior do que o coqueamento retardado (um ano e meio aproximadamente).

Para uma mesma capacidade de carga, o coqueamento fluido será menor e exigirá menor área que o retardado. O gás efluente do incinerador conterà grandes quantidades de monóxido de carbono. A incineração deste gás numa caldeira de CO não resolve o problema de emissão de produtos sulfurosos.

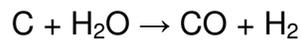
Tabela 2.5 Rendimento no coqueamento fluido de Betume de Atabasca (Le Page, 1992)

Carga	72.900 bbl/d
Produtos	
Gás do incinerador	8700 m ³ /d
Gás combustível	1500 m ³ /d
Butanos	2555 bbl/d
Naftas	22.400 bbl/d
Gasóleos	43.200 bbl/d
Coque fluido	1120 t/d

2.1.4 Flexicoking

Um dos inconvenientes do processo de coqueamento fluido é a eventual dificuldade de comercialização do coque fluido produzido, além dos problemas de poluição atmosférica devido à presença de compostos sulfurados no gás efluente do incinerador.

O *Flexicoking* (Figura 2.7) é uma variação do coqueamento fluido que tenta solucionar estes problemas gaseificando o coque não oxidado em um vaso separado usando as reações de formação de gás de água:



A carga é alimentada ao reator onde é craqueada num leito de coque fluidizado. Os produtos gasosos e os destilados são lavados para remoção do coque arrastado. Os produtos livres de coque são então fracionados de modo similar ao processo convencional de coqueamento fluido.

O coque circula entre o reator e o aquecedor e também entre o aquecedor e o gaseificador. Basicamente todo o coque líquido não oxidado no processo é gaseificado com ar e vapor supridos nas quantidades requeridas para oxidação do coque e para as reações de formação de gás de água.

A corrente de topo do aquecedor é utilizada para gerar vapor de alta pressão. Os finos de coque são removidos num lavador especial; os metais oriundos da carga do processo se concentram neles e em alguns casos podem ser recuperados economicamente.

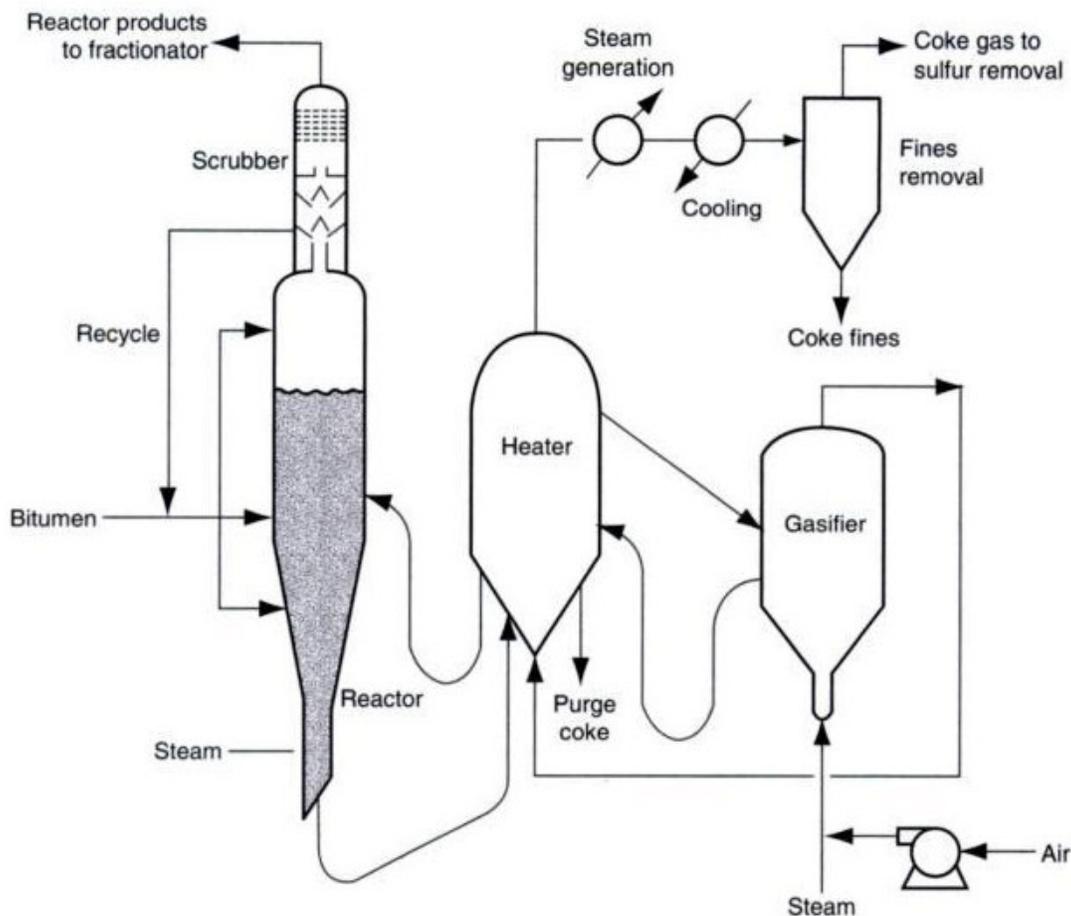


Figura 2.7 Processo *Flexicoking* (Speight, 1999)

A corrente gasosa efluente do lavador contém enxofre na forma de H_2S e pode ser desulfurizado pelos processos convencionais. O gás resultante possui baixo poder calorífico: 200 a 300 BTU/SCF (*Standard Cubic Foot*), enquanto um gás de refinaria típico tem cerca de 900-1000 BTU/SCF.

Os rendimentos dos produtos líquidos de *Flexicoking* são os mesmos do coqueamento fluido porque o reator de coqueamento permanece inalterado. O maior inconveniente da gaseificação é a necessidade de outro reator adicional, especialmente se alta conversão de coque é requerida. As unidades são desenhadas para gaseificar 60 – 97% do coque do reator. Incluso com o gaseificador, o coque produzido contém mais enxofre do que a carga inicial, o que limita o atrativo inclusive dos processos mais avançados.

2.1.5 Eureka

O processo Eureka (Figura 2.8) foi desenvolvido pelos japoneses Kureha-Chiyoda. A primeira operação comercial deste processo industrial foi no Fuji Oil, Sodegaura, Japan, no ano 1976.

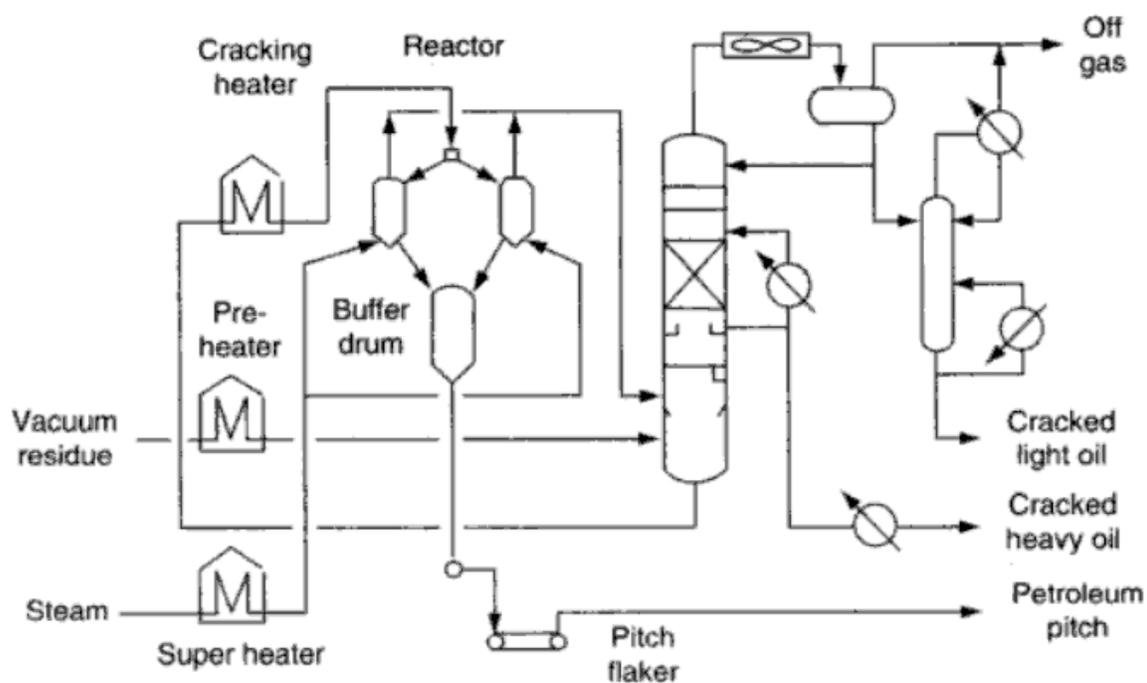


Figura 2.8 Processo Eureka (Speight, 1999)

Este processo semicontínuo produz óleo craqueado e um piche, o qual é retirado como uma fase líquida do reator para logo ser solidificado em um sistema fechado. Este processo produz altos rendimentos em gás e líquido.

A carga é aquecida num forno até uma temperatura de 480-490°C. O efluente é dirigido a um dos reatores através de uma válvula de três vias operada automaticamente. As reações químicas têm lugar nesse reator, sendo que as frações oleosas são retificadas através da injeção de vapor de água previamente

superaquecido num outro forno; esse vapor é injetado através de vários bocais localizados no fundo do reator.

A corrente efluente do topo dos reatores é dirigida a uma torre fracionadora onde é separada em gás combustível, óleo craqueado leve, óleo craqueado pesado e uma corrente de óleo residual, que é misturada à carga, reciclando para o reator.

O resíduo da reação é um piche constituído de um material altamente aromático praticamente livre de coque. Um ciclo típico de reação consiste de duas horas de alimentação e uma hora de reação, seguida de resfriamento brusco e descarga do piche formado. A troca de reatores ocorre a cada duas horas de intervalo e esse ciclo curto permite a construção de reatores de dimensões bem menores que os de uma unidade de coqueamento retardado de capacidade de carga semelhante.

Para estancar a reação, é injetada água na forma de *spray* diretamente sobre a massa reagente. O piche então é descarregado por gravidade para um vaso localizado abaixo dos reatores. Esse vaso funciona como pulmão entre os reatores, que operam em batelada, e o flocculador de piche contínuo que segue.

A temperatura do piche no vaso é mantida em torno de 250-300°C e uma pequena quantidade de vapor é injetada no fundo para retirar alguma fração leve eventualmente presente.

Bombas de engrenagem especiais são usadas para transferir o piche. Para garantir a adequada fluidez, todas as linhas de transferência, válvulas e carcaças de bombas são mantidas em temperatura adequada através de um sistema de encamisamento com circulação de fluido térmico.

O flocculador consiste de uma longa correia transportadora de aço, com um rolete numa extremidade e um raspador na outra e um bocal de injeção de piche.

A correia move-se vagarosamente e é resfriada por um *spray* de água. O piche é alimentado e lentamente resfriado enquanto percorre a correia, solidificando-se. Na outra extremidade da correia ele é triturado para formar flocos. O rendimento típico em produtos está na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 Rendimento típico em produtos do processo Eureka (Gray, 1994)

Produto	% Volume	% Massa
Gás craqueado	-	4
Óleo craqueado leve	25	20
Óleo craqueado pesado	48	44
Piche	27	32

2.1.6 HSC (High Conversion Soaker Cracking)

O processo HSC (Figura 2.9) é um processo projetado para atingir uma conversão moderada, maior do que na viscorredução, mas menor do que no coqueamento retardado. O processo pode ser usado para processar uma ampla variedade de cargas com alto teor de enxofre e metais, incluindo óleos pesados, areias oleosas, betume e resíduo de viscorredução. A primeira planta entrou em operação em 1988 na Alemanha.

A carga é alimentada a um forno onde a temperatura é elevada rapidamente de forma a minimizar a formação de coque. O efluente do forno é encaminhado a um reator adiabático onde será provido um tempo de residência adequado para as reações de craqueamento térmico.

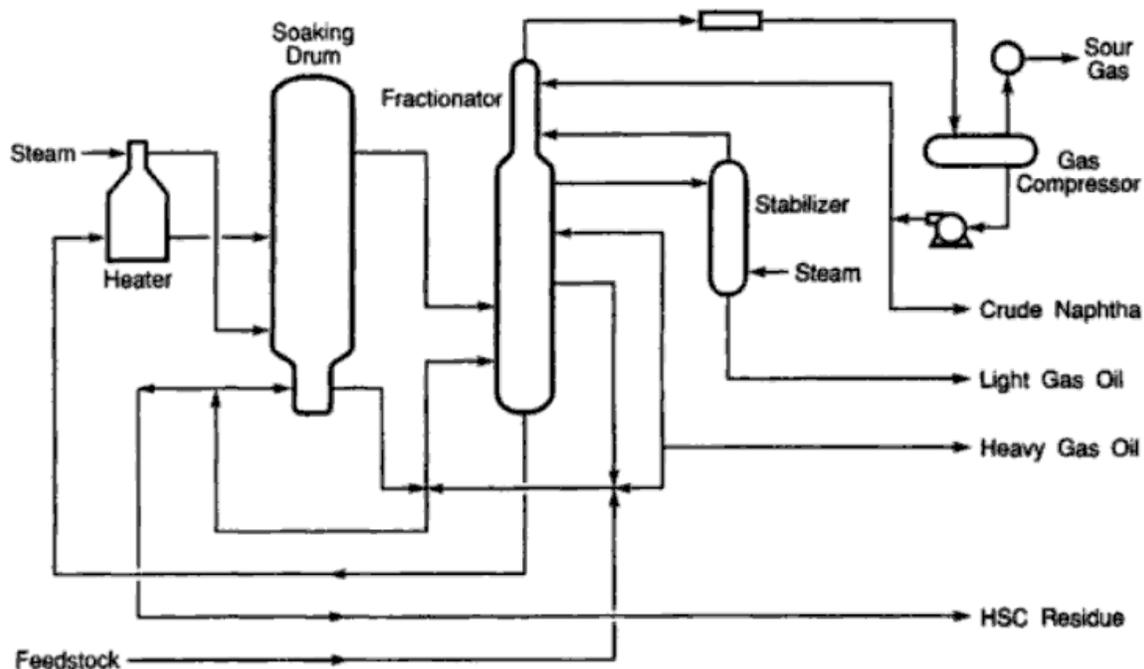


Figura 2.9 Processo HSC (Speight, 1999)

Os óleos residuais pesados são sistemas coloidais nos quais asfaltenos de alto peso molecular são mantidos suspensos por meio de resinas estabilizadoras que têm afinidade tanto por moléculas parafínicas como por asfaltenos. O aumento da severidade do craqueamento térmico torna este sistema coloidal instável pelo craqueamento das ramificações das resinas.

A conversão no processo é limitada pela estabilidade do resíduo no reator, já que a precipitação de asfaltenos causaria sérios problemas de coqueamento.

O reator HSC (Figura 2.10) procura maximizar o nível de conversão pelo aumento da estabilidade do resíduo através dos seguintes conceitos:

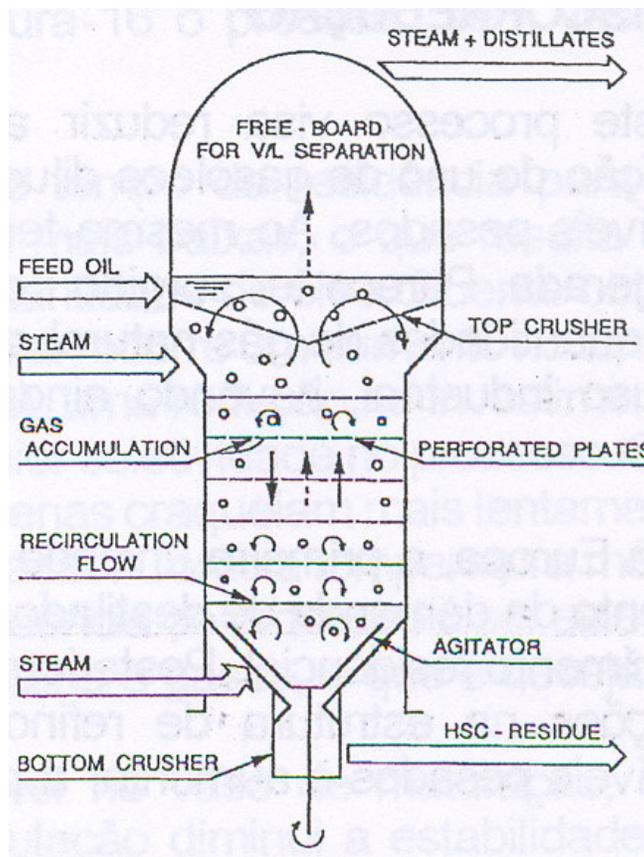


Figura 2.10 Reator HSC (Sugaya, 1993)

- Um reator com um tempo de residência grande é utilizado para diminuir a temperatura de operação, já que a formação de asfaltenos é fortemente afetada pela temperatura, de forma mais acentuada que a formação de produtos destilados.
- Vapor de retificação é injetado no reator para vaporizar os produtos craqueados tão logo sejam formados.
- Pratos perfurados são instalados no reator para minimizar a recirculação de líquido.
- Alta turbulência na fase líquida é mantida através do borbulhamento de vapor para prevenir a precipitação de asfaltenos.

O tempo de residência médio no reator é da ordem de uma hora e a temperatura é mantida em torno de 400°C. O efluente do topo do reator é fracionado em gases, nafta, querosene e gasóleo de vácuo em uma torre de

fracionamento a vácuo. O produto do fundo do reator é um piche de petróleo. O rendimento típico em produtos para o Processo HSC é dado na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 Rendimento típico em produtos do processo HSC. (Gray, 1994)

Produto	% massa
Gás combustível	1,7
Nafta	3,1
Querosene	13,2
Gasóleo	27,0
Resíduo	55,0

2.2 MECANISMO REACIONAL DO CRAQUEAMENTO TÉRMICO.

Neste item apresenta-se o mecanismo reacional das principais reações de craqueamento. Apresenta-se também o mecanismo da cisão das ligações de carbono e uma revisão de sistemas cinéticos.

2.2.1 Ligações de carbono

Reações térmicas ocorrem espontaneamente em misturas orgânicas quando a temperatura é suficientemente alta e não são catalíticas. As principais ligações de interesse no craqueamento térmico são as ligações carbono-carbono, carbono-hidrogênio e carbono-enxofre. A única via possível para quebrar as ligações carbono-carbono é mediante conversão térmica. A Tabela 2.8 indica a dificuldade na cisão de certas ligações.

Tabela 2.8 Energia de cisão de ligações químicas (Gray, 1994)

C – C (alifático)	85 Kcal/mol
C – H (n-alcanos)	98 Kcal/mol
C – H (aromáticos)	110,5 Kcal/mol
C – S	77 Kcal/mol
C – N (aminas)	84 Kcal/mol
C – O (metoxi)	82 Kcal/mol

A ligação carbono-carbono em compostos aromáticos é muito mais forte devido à estabilização de ressonância, a qual confere cerca de seis Kcal/mol adicionais para ligações benzênicas. Os poliaromáticos têm energias de estabilização menores. Por exemplo, o naftaleno tem uma energia de estabilização média de 5,5 Kcal/mol. A estabilização de ressonância de qualquer ligação aromática faz as ligações impossíveis de serem quebradas sob condições normais de processo (<600°C) até que o caráter aromático seja destruído por hidrogenação. Na ausência de catalisador, a ligação C-C requer uma temperatura de 420°C para atingir índices de conversão importantes.

2.2.2 Reações predominantes

O craqueamento de uma mistura de hidrocarbonetos será determinado pela reatividade de seus componentes. Os diferentes componentes reagirão entre eles durante o processo de degradação porque os radicais livres intermediários são compartilhados entre as diferentes espécies de acordo à concentração e estabilidade. Em outros termos, pode-se definir a hierarquia das reações de craqueamento desde o mais reativo até o menos reativo:

Parafinas > Olefinas lineares > Naftenos > Olefinas cíclicas > Aromáticos

A craqueabilidade tende a aumentar com o peso molecular (ou temperatura de ebulição). Esta observação pode parecer contraditória, mas moléculas maiores têm mais ligações que podem ser facilmente quebradas o que acrescenta maior probabilidade de rompimento.

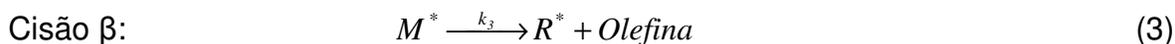
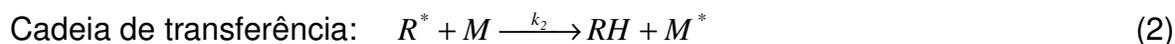
2.2.2.1 Craqueamento de parafinas

Os processos comerciais modernos para a conversão de hidrocarbonetos de alto peso molecular a produtos líquidos usam temperaturas moderadas (400 – 450°C) e altas pressões (> 10 MPa).

O rompimento das ligações carbono-carbono é principalmente devido a reações em cadeia de radical livre. Os radicais livres são intermediários altamente reativos os quais têm um elétron desemparelhado. Sua existência transitória começa com a ruptura de uma ligação. A estabilidade dos radicais livres alquil está na ordem $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$, quer dizer que o radical de terceira ordem é o mais estável. Portanto, a formação de radical butil (radical de terceira ordem) é energeticamente mais favorável do que a formação de radical etil, o qual é de primeira ordem. Os radicais podem ser estabilizados por deslocação ou ressonância como no caso do radical benzil. Os radicais livres estão presentes em baixa, mas mensurável, concentração durante as reações térmicas. Sua importância é devida á ocorrência de reações em cadeia de hidrocarbonetos, como segue:



Propagação



onde M é o componente gerador e R^* é um radical alquil menor.

A reação em cadeia ocorre quando as reações (2) e (3) são muito mais freqüentes que as reações (1) e (4). Os radicais livres formam uma população em estado estável que promove a reação, mas varia pouco em concentração.

Kossiakoff e Rice (1943) desenvolveram este mecanismo para reações de craqueamento e é a base para o entendimento das reações de hidrocarbonetos à alta temperatura. A baixa pressão, estas reações favorecem a formação de olefinas leves como o etileno e o propileno. Pirólise a baixa pressão e temperatura na faixa 700 – 800 °C é usada na manufatura destes petroquímicos a partir de hidrocarbonetos leves, naftas e gasóleos.

A pressões acima de 10 MPa, a distribuição de produtos não segue mais o mecanismo de Rice – Kossiakoff para pirólise a baixa pressão, embora a reação ainda proceda via radical livre. A pressões elevadas, a abstração de hidrogênio (2) e as reações de adição de radicais (4) se tornam mais favoráveis. A cisão β é menos importante a alta temperatura e o craqueamento de alcanos pode ser descrito em termos de um mecanismo de um único passo, em lugar do mecanismo multipasso (3). O radical livre é estabilizado rapidamente sem a formação de olefinas. A química do craqueamento térmico de parafinas está resumida na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 Craqueamento térmico de parafinas (Gray, 1994).

Pressão	Temp. °C	Produtos
101.3 kPa	> 700	Olefinas leves, coque
3 – 7 MPa	430	Alcanos e olefinas
14 MPa	430	Alcanos e menos olefinas

2.2.2.2 Craqueamento de olefinas

As reações de olefinas dependem de dois principais fatores: A presença de hidrogênio e um catalisador para promover a hidrogenação e a concentração total de olefinas, a qual depende do nível total de conversão.



A altas pressões, as olefinas podem reagir em reações de adição com radicais:

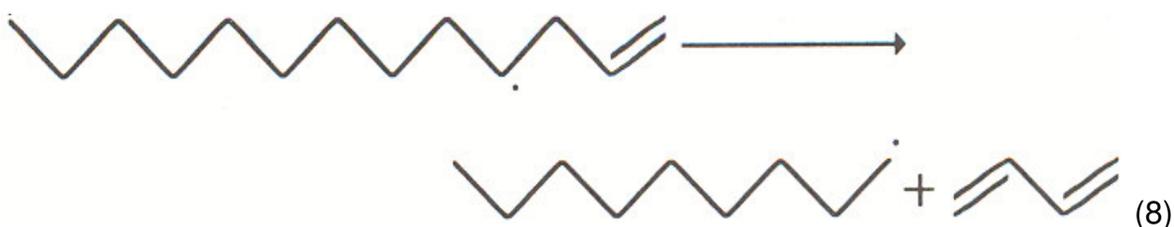


A reação (6) é basicamente o reverso da cisão β . Quando as olefinas estão presentes em concentração suficiente, participam em reações de radical livre similares a alquenos.

Abstração de hidrogênio:



Cisão β :



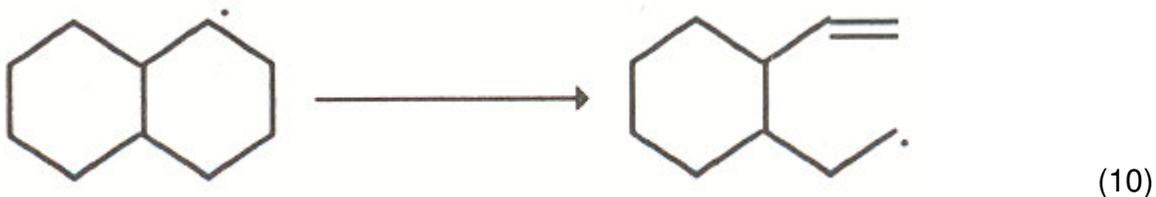
Adição:



As diolefinas, produto da cisão β , tendem a polimerizar no produto líquido e no catalisador. Por tanto, requerem tratamento especial se estão presentes. O rendimento de olefinas é só significativo a altos níveis de conversão.

2.2.2.3 Craqueamento de naftenos

As reações térmicas de anéis naftênicos são similares às reações das parafinas, mas com reações alternadas de ruptura de anéis e deshidrogenação. A ruptura de anéis é uma variante da cisão β , onde o produto a ruptura da ligação é uma única molécula.



A ruptura do anel é menos favorável que a reação equivalente em parafinas, fazendo os naftenos menos reativos que as parafinas.

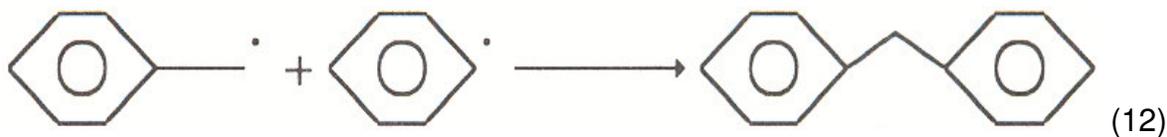
2.2.2.4 Craqueamento de alquilaromáticos e aromáticos

A química dos alquilaromáticos é similar à dos alquilnaftenos. O craqueamento remove as cadeias laterais para dar uma distribuição de alquilaromáticos com cadeias mais curtas, alcanos e olefinas. Grupos aromáticos como o benzeno não são craqueados por reações térmicas a temperaturas normais de operação.

Os radicais nos alquilaromáticos podem também participar em reações de condensação, tendo como efeito a fusão dos anéis aromáticos e, eventualmente, coque. A exata seqüência de passos neste processo não está completamente definida mais um ponto de partida é provavelmente uma reação de radical.



Outra via alternativa possível para formar ligações entre aromáticos é a recombinação de radicais.



Aromáticos maiores (naftalenos, antracenos) reagem em reações de adição como (11) mais facilmente que o benzeno e a temperaturas menores. Estes compostos aromáticos com pontes entre anéis reagem em reações de adição para formar cada vez redes maiores de anéis aromáticos, o qual leva a formação de coque.

2.2.2.5 Craqueamento de compostos sulfurados

Compostos sulfurados tiofênicos não são afetados por reações térmicas. Não entanto, os tioles, tioéteres e bisulfuros são muito reativos sob condições de processamento térmico. Estima-se que este tipo de compostos sulfurados compõe até o 50% da carga total de enxofre em betumeis e asfaltos. As reações térmicas de enxofre são favoráveis porque a ligação C – S é mais débil que outras ligações alifáticas.



O processamento térmico de betume está sempre acompanhado do craqueamento do sulfeto de hidrogênio, inclusive a temperaturas tão baixas como 250 °C. A fácil ruptura das ligações sulfuradas é considerada um dos maiores mecanismos no craqueamento de componentes de alto peso molecular do betume. As reações térmicas de compostos sulfurados podem dar conversões na faixa de 30 – 50% sem nenhum catalisador e com uma crescente evolução até H₂S.

Compostos nitrosos presentes em frações pesadas praticamente não são afetados por reações térmicas. Espécies com oxigênio em betumeis e resíduos

não têm sido estudados extensivamente. Ácidos carboxílicos e cetonas são relativamente reativas, enquanto que éteres e furanos seguem o mesmo comportamento de compostos sulfurados análogos.

2.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO TÉRMICO.

Os estudos em craqueamento térmico de frações residuais têm sido reportados para temperaturas na faixa de 400 – 530°C e pressões na faixa de 1 – 12 atm. Tempos de residência têm sido reportados desde poucos minutos até duas horas. (Singh, Kumar, Saxena, Kumar, 2005).

As reações de craqueamento são sistemas de reação muito complexos. Devido a isto, simplificações são necessárias para entender o sistema em profundidade. Uma quantidade considerável de estudos experimentais é sempre necessária para entender esta classe de sistemas complexos. Rice e seus colaboradores estudaram a reação de decomposição orgânica e mostrou que o mecanismo de radical livre governa a maioria das reações de craqueamento térmico (Gray, 1994). Em sua série de publicações de 1931 a 1934, apontou que complexos mecanismos de radicais podem, algumas vezes, levar à simples cinéticas globais. Foi o primeiro mecanismo geral sugerido para reações de craqueamento térmico e sugere cinética de primeira ordem para o craqueamento térmico de hidrocarbonetos saturados e pirólise de compostos orgânicos similares. Este foi o primeiro trabalho disponível pertinente ao estudo da cinética do craqueamento térmico de hidrocarbonetos e é amplamente aceito ainda hoje; além disso, é a base para estudos posteriores neste campo.

A maioria dos estudos atuais reportam cinéticas de primeira ordem para o craqueamento de frações residuais. No entanto, Martinez et al. (1997) tem apresentado cinéticas de segunda ordem em seus estudos de craqueamento

térmico de asfaltenos separados em liquefação de carvão. De acordo com estes estudos, uma cinética de segunda ordem fornece um excelente ajuste para produtos obtidos a 425 – 450°C. No entanto, os dados de coque e óleo+gás se desviam do comportamento predito de segunda ordem quando as condições experimentais são mais severas (tempo de reação > 30 min e temperatura > 475 °C).

2.3.1 Rendimento no craqueamento

Estudos publicados na literatura revelam que resíduos com alto conteúdo de asfaltenos são mais reativos que resíduos com baixo conteúdo de asfaltenos (Yasar, Trauth & Klein, 2001). Também tem sido publicado que cargas com mais saturados têm rendimentos maiores de gasóleos do que gases e gasolina, enquanto que cargas naftênicas/aromáticas têm rendimento maior de frações leves, gases e gasolina (Di Carlo & Janis, 1992) devido à presença de pequenas cadeias laterais unidas ao anel naftênico/aromático.

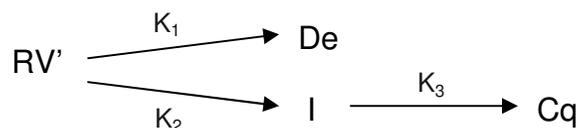
2.3.2 Sistemas com *lumps*

Devido à complexidade dos sistemas e à grande quantidade de compostos presentes no craqueamento térmico de resíduos, é necessário fazer alguma simplificação que permita entender o comportamento do sistema. Muitos sistemas reacionais têm sido desenvolvidos usando “*lumps*” para descrever o comportamento do sistema. Alguns estudos têm sido publicados com um *lump* carga e um *lump* produtos (Di Carlo & Janis, 1992), no entanto, têm sido publicados sistemas com até 16 *lumps* (Maciel & Sugaya, 2001). O critério para a criação de *lumps* tem sido baseado em informação estatística, informação característica ou pseudocomponentes.

2.3.2.1 Modelo de Del Bianco

Del Bianco, Panariti, Anelli, Beltrame e Carniti (1993) usaram um pequeno reator em batelada pressurizado com nitrogênio. Um resíduo de vácuo de petróleo Belaym foi craqueado termicamente a 410, 430, 450 e 470 °C com tempos de reação de 120 min.

A tendência na formação de coque (Figura 2.11) mostra um período de indução o qual decresce à medida que a temperatura aumenta. Isto sugere que o coque é provavelmente gerado mediante um intermediário na reação. Como consequência, o seguinte esquema reacional foi proposto:



onde De é destiláveis, Cq é coque, I é o intermediário na reação na produção de coque e RV' é a fração de resíduo de vácuo não convertido no tempo t.

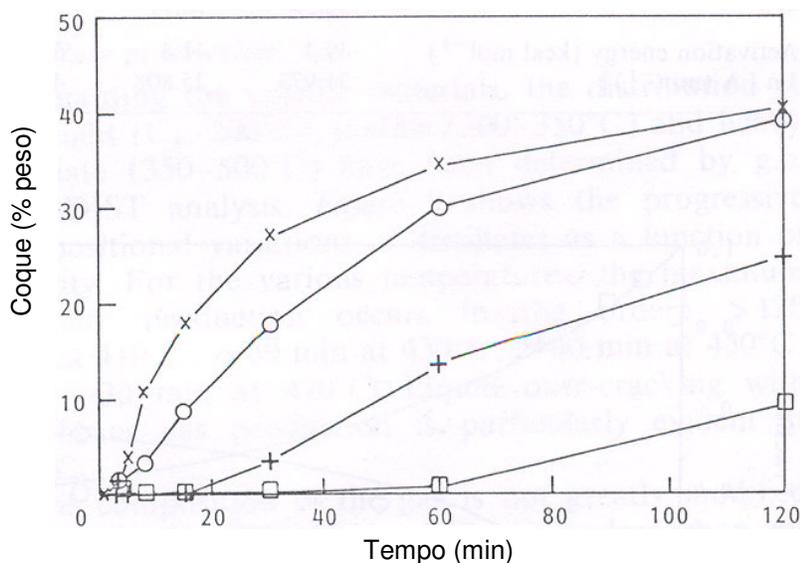


Figura 2.11 Produção de coque a varias temperaturas: □, 410°C; +, 430°C; o, 450°C; x, 470°C. (Del Bianco et al., 1993)

Como a concentração de I não pode ser determinada, então em qualquer instante $RV = RV' + I$, onde RV é o dado experimental. Para determinar os parâmetros cinéticos, só reações de primeira ordem foram consideradas.

De acordo com o modelo reacional, o tempo de reação foi descrito pelas seguintes equações diferenciais.

$$\frac{dRV'}{dt} = -(k_1 + k_2)RV' \quad (14)$$

$$\frac{dI}{dt} = k_2RV' - k_3I \quad (15)$$

$$\frac{dCq}{dt} = k_3I \quad (16)$$

$$\frac{dDe}{dt} = k_1RV' \quad (17)$$

As equações integradas são usadas para calcular a quantidade de cada componente em qualquer tempo.

$$RV' = RV_0 e^{-kt} \quad (18)$$

$$I = \left[\frac{k_2}{k_3 - k} \right] RV_0 (e^{-kt} - e^{-k_3t}) \quad (19)$$

$$Cq = k_2 / k \left\{ RV_0 \left[1 - \left(k_3 e^{-kt} - k e^{-k_3t} \right) / (k_3 - k) \right] \right\} \quad (20)$$

onde $k = k_1 + k_2$ e RV_0 é a quantidade inicial de resíduo de vácuo. A quantidade de destilado De pode ser calculada com a seguinte equação.

$$De = RV_0 - RV' - I - Cq \quad (21)$$

Os valores dos parâmetros Arrhenius e as constantes de reação a diferentes temperaturas estão reportados na Tabela 2.10

Tabela 2.10 Constantes de reação e parâmetros Arrhenius. (Del Bianco et al., 1993)

Temperatura °C	Constantes de reação (10^{-2} min^{-1})		
	K_1	K_2	K_3
410	1,19	0,91	0,21
430	3,36	2,17	0,80
450	8,95	4,93	2,84
470	22,58	10,71	9,40
Energia de ativação (kcal mol^{-1})	49,4	41,4	63,9
A (min^{-1})	31,973	25,808	40,921

2.3.2.2 Modelos com asfaltenos

Os asfaltenos são as frações de um petróleo que são insolúveis em heptano e solúveis em benzeno (Figura 2.12). Em geral, os asfaltenos são compostos aromáticos não voláteis de alto peso molecular.

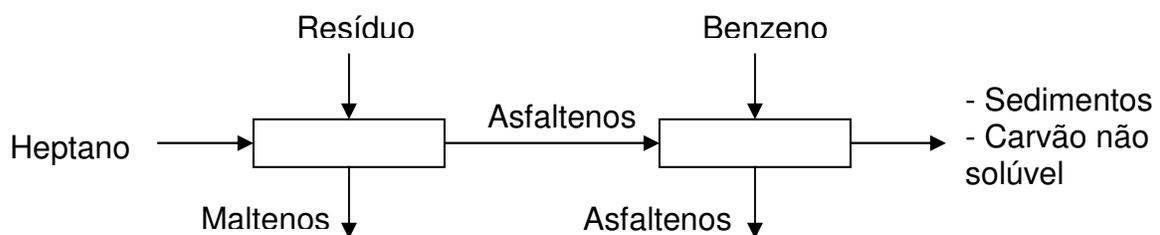
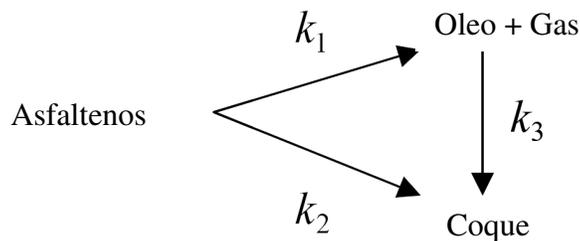


Figura 2.12 Definição de asfaltenos e maltenos.

Wang e Anthony (2003) propuseram um modelo no qual o único precursor na formação de coque são os asfaltenos.

A quantidade de asfaltenos e os rendimentos de duas classes de produtos, óleo + gás e coque, foram reportadas como uma função do tempo de residência e um modelo de três *lumps* foi usado para ajustar os dados.



Foi reportado que os dados se ajustavam muito bem, assumindo reação de segunda ordem, para o craqueamento térmico de asfaltenos a temperaturas de 425°C, 435°C e 450°C.

Mendonça Filho (1998) desenvolveu um modelo de 7 pseudocomponentes para craqueamento térmico, modificando o modelo de Köseoglu e Phillips (1988)

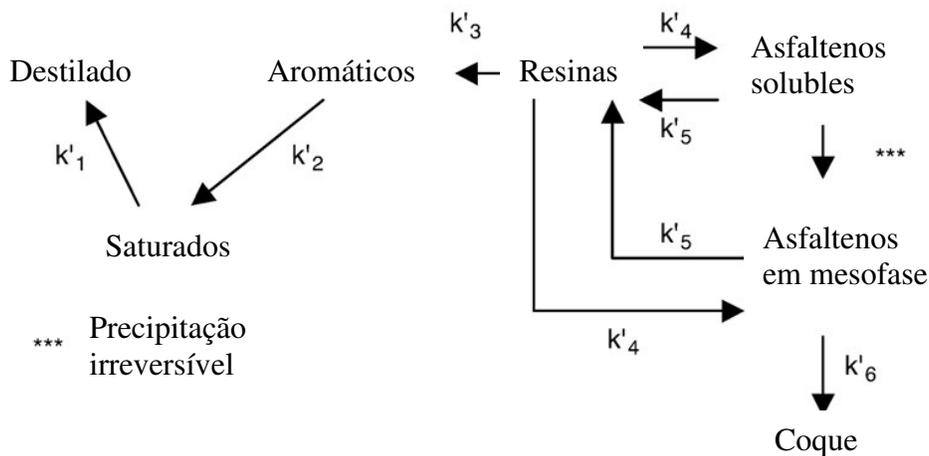


Figura 2.13 Modelo cinético baseado no modelo de Köseoglu e Phillips (1988), Mendonça Filho (1998).

Em lugar de usar um modelo termodinâmico para prever a formação de coque, um diagrama ternário (Takatsuka et al., 1989) foi usado (Figura 2.14). Este diagrama indica regiões onde o coque está solubilizado ou precipitado no petróleo.

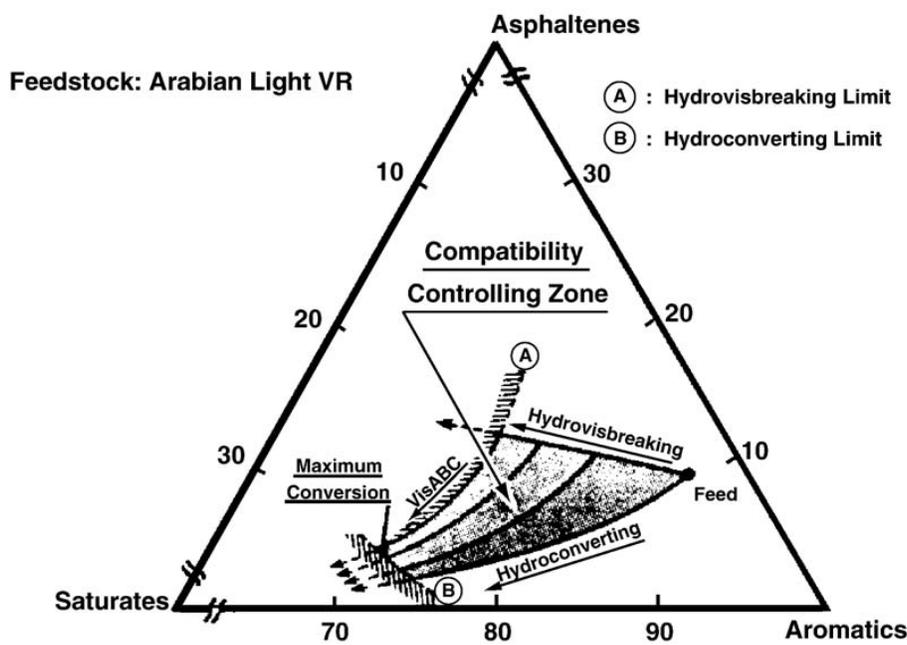


Figura 2.14 Diagrama ternário de controle de compatibilidade (Takatsuka et al. 1989).

A Figura 2.14 mostra que a formação de coque não é possível para as seguintes frações mássicas:

$$0,17 < X_{\text{arom}} + X_{\text{res}} < 0,88$$

$$0,05 < X_{\text{sat}} < 0,25$$

A Figura 2.13 também mostra que a região preta é a região onde todos os pseudocomponentes são solúveis na fase líquida e a região branca é a região onde os asfaltenos solúveis precipitam. Então, a linha de borda da região preta representa os valores de saturação da fração mássica dos asfaltenos solúveis e não é constante. As condições são:

- Se $X_{\text{asf sol}} < X_{\text{asf sol}}^{\text{sat}}$ então todos os pseudocomponentes estão dissolvidos na mesma fase.

- Se uma das duas faixas de frações mássicas fosse violada ou se $X_{\text{asf sol}} \geq X_{\text{asf sol}}^{\text{sat}}$, então o excesso $(X_{\text{asf sol}} - X_{\text{asf sol}}^{\text{sat}})$ precipita como asfaltenos em mesofase e

$$X_{\text{asf sol}} = X_{\text{asf sol}}^{\text{sat}}$$

2.3.2.3 Modelo de Singh

Singh et al. (2005) desenvolveram um dos mais recentes modelos para o craqueamento térmico de resíduo. Quatro resíduos foram estudados para 5 tempos de residência diferentes entre 3 e 15 minutos e para quatro temperaturas diferentes entre 400 e 430°C. Um sistema reacional com 5 *lumps* foi desenvolvido.

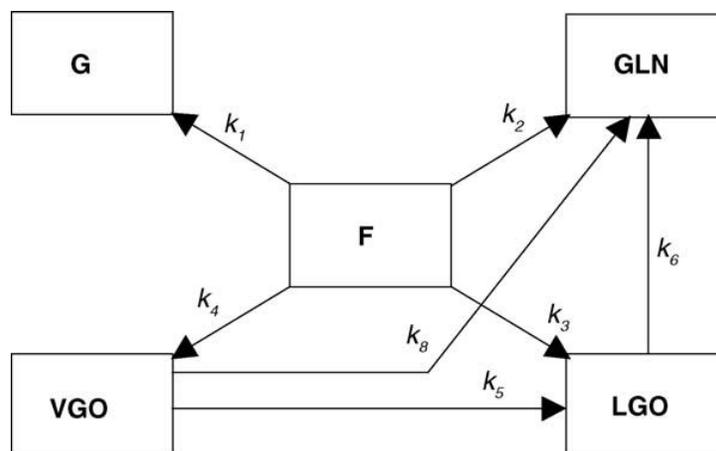


Figura 2.14 Modelo de 5 lumps e 7 parâmetros (Singh et al., 2005). F: Carga, resíduo de vácuo; G: gás; GLN: gasolina; LGO: gasóleo leve; VGO: gasóleo de vácuo.

O estudo do Singh foi desenvolvido visando simular um craqueamento térmico de baixa severidade como ocorre nos processos de viscorredução. Os *lumps* considerados são: resíduo de vácuo (F), gás (-C₅), gasolina (PIE – 150°C), gasóleo leve (150 – 350°C) e gasóleo de vácuo (350 – 500°C).

Inicialmente um modelo de 10 parâmetros foi considerado, mas três parâmetros foram desprezados devido à sua pouca influência nos resultados. Também era apropriado otimizar os tempos computacionais.

A Tabela 2.11 apresenta os parâmetros e as constantes de reação do modelo proposto por Singh. A carga analisada é resíduo de vácuo BHSR da Índia.

Tabela 2.11 Constantes de reação e parâmetros para o craqueamento térmico de resíduo BHSR (Singh et al., 2005).

Constante de reação (min^{-1})	Energia de ativação (E, kJ/mol)	Fator de frequência (A_0 , min)
K_1	269,79	3,8E17
K_2	308,94	3,38E20
K_3	234,54	5,5E15
K_4	72,29	5,22E3
$K_{5,8}$	412,5	7.8E29
K_6	129,29	7,66E7

2.4 FORNOS INDUSTRIAIS

Os fornos industriais são usados na indústria petroquímica para aquecer cargas para fracionamento, craqueamento térmico e processamento a altas temperaturas. As temperaturas de operação podem ser tão altas como 900°C e uma combinação de temperatura e pressão pode ser tão severa como 20.000 kPa e 450°C. O tamanho é definido em termos da quantidade de calor trocada com o fluido; a maioria das unidades caem na faixa de 3 a 100 MW.

A configuração mais típica é aquela de cabina de tubos horizontais (Figura 2.15). Os tubos na seção de radiação estão arranjados horizontalmente de tal forma que se alinham com as paredes laterais da câmara de combustão e o teto inclinado. Os tubos na seção de convecção estão posicionados como um banco horizontal de tubos acima da câmara de combustão. Estas unidades são usualmente aquecidas pela queima vertical de combustível desde o chão, mas também podem ser queimados mediante queimadores localizados nas paredes laterais embaixo dos tubos. Este projeto é geralmente considerado econômico e de alta eficiência; a carga térmica está normalmente na faixa de 3 a 60 MW.

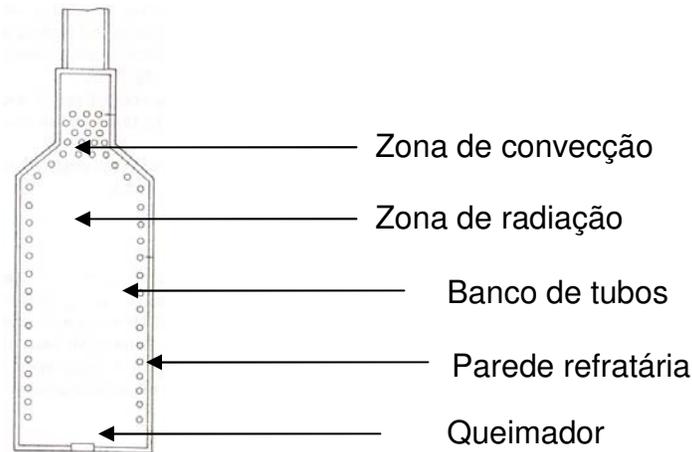


Figura 2.15 Forno de tubos horizontais, zona de convecção no topo. (Truelove, 1983)

2.4.1 Fornos de coqueamento retardado e viscorredução

De maneira geral, os fornos de aquecimento são equipamentos fundamentais em qualquer tipo de unidade. Seu custo é elevado (cerca de 15% do custo total da unidade de coque, excluindo os *off-sites*) e por isso o projeto é feito com folgas apertadas e raramente contemplando o uso de equipamento reserva. Estima-se que os fornos de uma unidade de coque de capacidade nominal 5.000 m³/dia custem cerca de 11 milhões de dólares (equipamento, materiais e serviços).

Os processos de coqueamento retardado e viscorredução são muito parecidos no que se refere ao forno reacional. Na viscorredução, a carga é craqueada levemente para especificar a viscosidade do resíduo de vácuo para venda como óleo combustível, evitando o uso de óleo de diluição, de maior valor agregado.

No coqueamento retardado, o controle da operação está centralizado no projeto do forno, onde se deseja, na verdade, evitar que a reação ocorra a fim de

minimizar a deposição de coque nas paredes dos tubos. A carga é aquecida até 500°C e uma conversão branda (cerca de 6% C₄ - 204 °C ASTM) ocorre.

O forno de coqueamento é geralmente do tipo caixa (ou cabine), sendo freqüente o uso de caixas múltiplas de radiação com uma seção de convecção comum. Os tubos da seção de radiação estão dispostos horizontalmente junto às paredes laterais, e são aquecidos com chama oriunda de uma fileira de queimadores situada no centro do piso. Para obter uma boa distribuição de calor, passes múltiplos de carga são arranjados simetricamente, e um espaçamento generoso é deixado entre os tubos e entre eles e os queimadores, evitando que a chama "toque" os tubos. Para evitar problema semelhante decorrente de algum descontrole operacional, algumas projetistas não instalam tubos no teto das caixas de radiação.

O escoamento da carga ocorre de cima para baixo, em sentido oposto aos gases de combustão, o que assegura um aquecimento gradativo e evita a ocorrência de picos prematuros de temperatura. A reação ocorre praticamente apenas na zona de radiação, pois a temperatura da carga na saída da seção de convecção não é muito alta (cerca de 400 °C).

2.4.2 Simuladores comerciais

É fácil perceber a importância de simuladores comerciais de fornos como Fihir (HTFS, 1991) e FRNC-5 (PFR Engineering Systems, 1989). Com eles é possível calcular e prever eficiências, avaliar projetos, otimizar condições operacionais, estudar modificações em equipamento existente para ampliar capacidade ou resolver problemas operacionais, verificar a tendência de formação de coque, otimizar o controle, prever efeitos de pré-aquecimento de carga, mudança de combustível, injeção de vapor e mudança de carga.

Razoavelmente complexos e caros (uma cópia pode custar cerca de US\$ 70.000, com tempo de uso limitado), estes programas lidam com vários tipos de

geometria e colocam a disposição dos usuários varias opções de cálculo de perda de carga e coeficientes de película. Geralmente usam os métodos de Lobo-Evans (1939) ou Hottel-Sarofim (1967) para calcular a transferência de calor na zona de radiação, mas obtém a distribuição de fases e propriedades físicas do líquido e vapor mediante interpolação numa série de matrizes de propriedades calculadas previamente (antes do cálculo do forno em si, ou seja, antes que se saiba o perfil de temperatura, pressão, entalpia e composição bem como a distribuição de fases ao longo da tubulação). Esta simplificação resulta numa grande economia de tempo de computação e produz resultados satisfatórios quando não há reação química.

Os fornos das unidades de coque e viscorredução podem ser calculados por estes simuladores mediante a utilização de arquivos de dados em que os efeitos da reação são incorporados às matrizes de distribuição de fases e propriedades físicas fornecidas ao programa. O calculo é iterativo, uma vez que não se conhece como a reação avança ao longo da serpentina de aquecimento antes que o forno tenha sido calculado.

2.4.3 Simuladores na literatura

Têm sido reportados na literatura muitos simuladores para craqueamento de naftas leves e etileno. Niaei et al. (2004) reportaram trabalhos de simulação de forno para craqueamento de etileno. A cinética é reportada para craqueamento de compostos puros. A transferência de calor no forno é simulada.

Tem poucos trabalhos reportados para craqueamento de frações pesadas de petróleo onde é necessário o uso de pseudocomponentes o *lumps* devido à alta complexidade das frações pesadas. Sugaya (1993) simulou o forno industrial usando o modelo reacional usado neste trabalho. O modelo de Sugaya não utiliza equações diferenciais para descrever o sistema, não calcula entalpias, capacidades caloríficas nem calor de reação. Este trabalho utiliza melhores métodos de calculo usando diferentes correlações disponíveis, calcula uma nova

cinética e simula o forno com equações diferenciais que dão uma melhor aproximação ao processo real. Neste modelo a deposição de coque na tubulação pode ser testada para analisar o comportamento do processo.

2.5 CONCLUSÕES

Embora muitos novos processos para o craqueamento térmico de frações pesadas de petróleo tenham sido desenvolvidos nas últimas décadas, o coqueamento retardado e a viscorredução continuam sendo os processos mais usados pelas refinarias devido a seu baixo custo de investimento e baixo custo de operação; além de serem muito flexíveis no uso de qualquer tipo de carga. O forno reacional é o equipamento mais importante e mais caro nestes processos, uma boa simulação do forno é muito importante no estudo de variáveis de projeto e parâmetros de operação.

O sistema de caracterização por *'lumps'* é necessário para a simulação do craqueamento térmico de resíduos já que não é possível conhecer a composição certa de um óleo residual. Muitos sistemas reacionais têm sido reportados na literatura, mas os sistemas mais usualmente encontrados envolvem reações de primeira ordem carga – produtos.

3. MODELO REACIONAL

Devido à alta complexidade e a alto número de componentes que constituem o petróleo, é usual caracterizá-lo mediante um número relativamente pequeno de pseudocomponentes. Na modelagem de reações químicas envolvendo frações de petróleo os componentes com propriedades semelhantes são agrupados em *lumps*. A caracterização mais comum é o fracionamento em faixas de temperatura. Este tipo de fracionamento permite uma análise da qualidade da carga e permite fracionar um petróleo em quase qualquer número desejado de pseudocomponentes. A representação do sistema é, evidentemente, tanto melhor quanto maior for a quantidade de *lumps*, mais a complexidade da modelagem e o número de parâmetros a obter aumentam drasticamente quando se amplia este número.

3.1 DADOS EXPERIMENTAIS

Para a validação do modelo proposto neste trabalho foram utilizados dados experimentais obtidos por Bria e Filgueiras (1982). Cinco cargas foram processadas e um total de quatro corridas foi reportado para cada carga.

3.1.1 Descrição do aparato experimental

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

Um termopar instalado no início da serpentina confirmou o pronto aquecimento da carga até a temperatura de reação; assim o reator pode ser considerado isotérmico. Para cada carga foram feitas cerca de quatro corridas com temperaturas diferentes, mantendo-se fixos todos os outros parâmetros. (vazão, pressão, geometria, etc.).

À medida que a temperatura é aumentada, obtém-se uma conversão maior, mas o acréscimo é assintótico, pois a vaporização afeta o tempo de residência. Na impossibilidade de aumentar a pressão, o comprimento da serpentina é fundamental para que se possam obter conversões elevadas durante o processamento de cargas pouco reativas na planta piloto. A unidade CR-0 (Figura 3.1), onde alguns dados foram obtidos, apresentava este problema. A serpentina imersa em banho de chumbo aquecido por resistências elétricas era bastante curta (230 cm de comprimento, 3/8" x 1/8", aço 316).

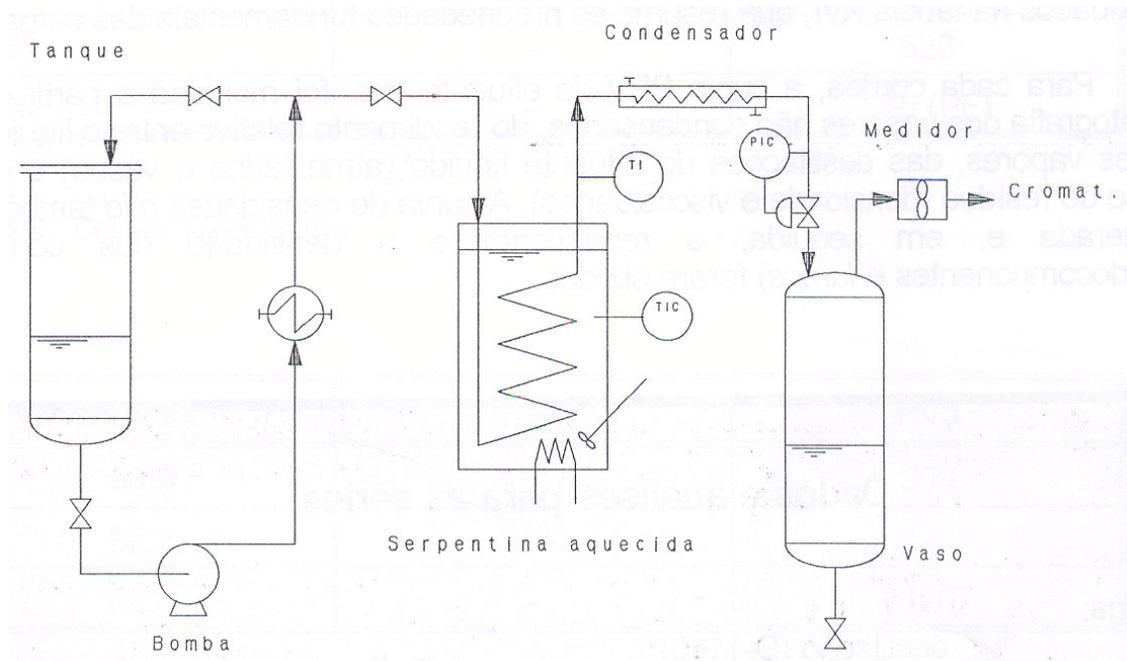


Figura 3.1 Unidade piloto CR-0 onde os dados experimentais foram obtidos (Sugaya, 1993)

3.1.2 Consolidação dos resultados

As propriedades das cargas RV-1 a RV-5 (Resíduo de vácuo) são apresentadas na Tabela 3.1, algumas propriedades foram estimadas a partir de correlações disponíveis na literatura.

Tabela 3.1 Propriedades das cargas (Bria & Filgueiras,1982)

	K_{UOP}	PM	°API	RCC (%p)	Enx (%p)
RV – 1	11,42	810	8,1	18,6	4,65
RV – 2	12,08	1242	16,4	24,3	5,53
RV – 3	11,52	930	8,46	21,5	2,98
RV – 4	11,32	1120	3,73	14,5 ^(c)	0,16
RV – 5	11,45	810	8,6	18,0 ^(c)	4,4

Os rendimentos consolidados e as densidades relativas para as corridas com as cargas RV-4 e RV-5 são apresentados nas Tabelas 3.2 e 3.3

Tabela 3.2 Densidades relativas dos pseudocomponentes (Bria & Filgueiras,1982)

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

Tabela 3.3 Rendimentos consolidados (%massa) para oito corridas (Bria & Filgueiras,1982).

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

3.2 MODELO DE SUGAYA

O modelo reacional usado neste trabalho foi desenvolvido por Sugaya (1993). Consta de uma reação irreversível de primeira ordem, carga – produtos. Este modelo foi escolhido devido a que é um dos poucos modelos disponíveis na literatura para craqueamento térmico de frações pesadas. Este modelo caracteriza

o efluente da reação e calcula as densidades relativas que são o ponto de partida para o cálculo das outras propriedades.

$$\frac{dC_{carga}}{dt} = -KC_{carga} \quad (22)$$

$$C_{produtos} = 1 - C_{carga} \quad (23)$$

$$C_{carga} = C_{gasóleos} + C_{residuo} \quad (24)$$

$$C_{produtos} = C_{gases} + C_{nafta} + C_{Diesel} \quad (25)$$

$$C_{gases} = C_{H_2} + C_{H_2S} + C_{C1} + C_{C2=} + C_{C2} + C_{C3=} + C_{C3} + C_{C4=} + C_{iC4} + C_{nC4} \quad (26)$$

$$C_{nafta} = C_{C5-75} + C_{75-125} + C_{125-150} + C_{150-185} + C_{185-204} \quad (27)$$

$$C_{Diesel} = C_{204-250} + C_{250-300} + C_{300-350} \quad (28)$$

$$C_{gasóleos} = C_{350-400} + C_{400-450} + C_{450-475} + C_{475-500} + C_{500-550} \quad (29)$$

$$C_{residuo} = C_{550+} \quad (30)$$

Os produtos são formados pelos pseudocomponentes com temperatura de ebulição inferior a 350°C, a carga é formada pelos demais. As cargas estudadas apresentam ponto de ebulição superior a 350°C. Esta temperatura divisória foi estabelecida em função da possibilidade de estender o modelo ao craqueamento dos resíduos da destilação atmosférica do petróleo e não apenas aos resíduos de vácuo.

No modelo são caracterizados 24 pseudocomponentes dos quais 10 são gases e os restantes 14 são frações que vão desde o C_{C5} até o 550°C+. Em total são 9 *lumps* (C_{gases} , C_{nafta} , C_{diesel} , $C_{350-400}$, $C_{400-450}$, $C_{450-475}$, $C_{475-500}$, $C_{500-550}$ e $C_{residuo}$). Os rendimentos em gases, nafta e diesel são normalizados dentro de cada *lump*. Na Tabela 3.4 apresenta-se um resumo do processo de caracterização.

Tabela 3.4 Caracterização de pseudocomponentes (Sugaya, 1993)

<i>Lump</i>		Componente	Tb (°C)	SPGR	PM
Produtos	Gases	H ₂	-252,8	0,07	2,016
		H ₂ S	-60,34	0,79006	34,079
		C ₁	-161,49	0,3	16,043
		C ₂ =	-103,71	0,37	28,054
		C ₂	-88,63	0,3564	30,07
		C ₃ =	-47,7	0,522	42,081
		C ₃	-42,07	0,5077	44,097
		iC ₄	-11,73	0,5631	58,124
		nC ₄	-0,5	0,5844	58,124
		1C ₄	-6,3	0,6013	56,108
	Nafta	C ₅ -75 °C	37,25	b	c
		75-125 °C	100,0	b	c
		125-150 °C	137,5	b	c
		150-185 °C	167,5	b	c
		185-204 °C	194,72	b	c
	Diesel	204-250 °C	227,22	b	c
		250-300 °C	275,0	b	c
		300-350 °C	325,0	b	c
	Carga	Gasóleo	350-400 °C	375,0	b
400-450 °C			425,0	b	c
450-475 °C			462,5	b	c
475-500 °C			487,5	b	c
500-550 °C			525,0	b	c
Resíduo		550+ °C	a	b	d

- (a) Função do peso molecular e da densidade relativa
- (b) Interpolação em curva experimental
- (c) Função da temperatura de ebulição e da densidade relativa
- (d) Interpolação em curva experimental

3.3 EQUAÇÕES DO MODELO DE SUGAYA

Sugaya (1993) correlacionou os rendimentos dos pseudocomponentes em função da conversão 350°C- (Fração mássica de pseudocomponentes com temperatura de ebulição inferior a 350°C); os parâmetros das equações foram correlacionados com diferentes propriedades das cargas. O pseudocomponente 550+ (resíduo) é caracterizado pela densidade relativa e o peso molecular, sendo a temperatura de ebulição calculada mediante equações encontradas na literatura. A densidade relativa foi correlacionada a fim de poder caracterizar os pseudocomponentes.

As Figuras 3.2 e 3.3 foram geradas a partir dos dados de Bria e Filgueiras (1982). A concentração de gases no produto não parece ser função da carga e da conversão, observa-se que a concentração molar de etano permanece quase constante. Estes resultados mostram que a composição dos gases pode ser correlacionada com diferentes propriedades da carga e não com a conversão.

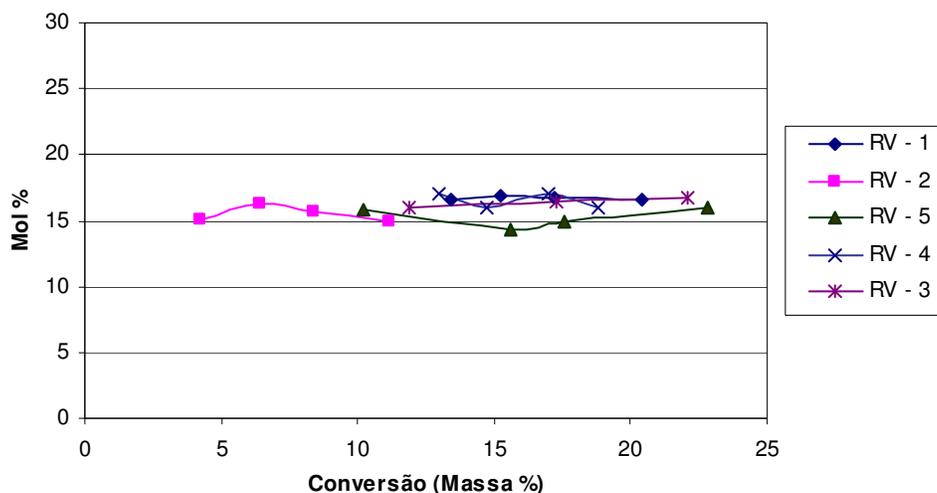


Figura 3.2 Concentração molar de etano nos gases.

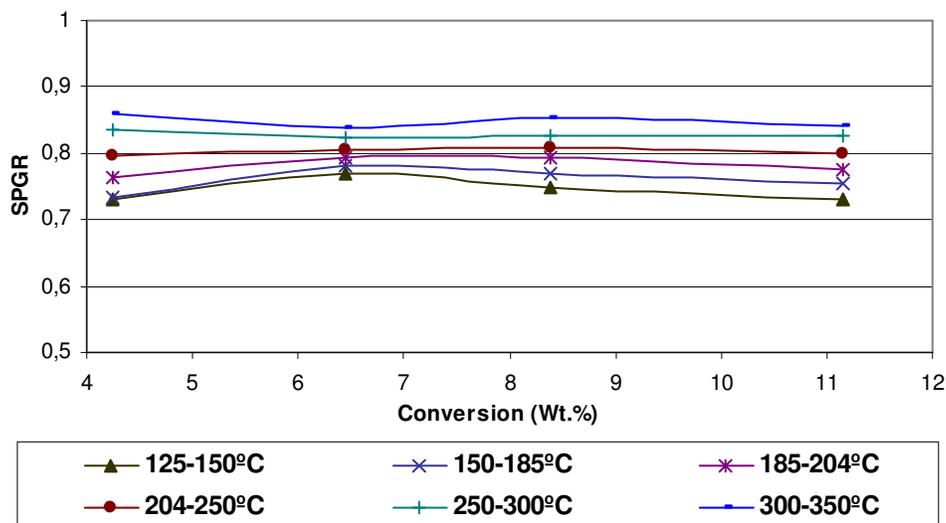


Figura 3.3 Gravidade específica dos pseudocomponentes do RV-4

A densidade relativa (SPGR) dos pseudocomponentes entre 125 e 350°C é também quase independente da conversão (Figura 3.3). A densidade relativa pode ser correlacionada com diferentes propriedades da carga sem considerar o efeito da conversão.

Os rendimentos dos *lumps* não são obtidos por leis cinéticas, mas são caracterizados a fim de normalizar os rendimentos dos pseudocomponentes dentro de cada *lump*.

As equações de Sugaya foram testadas e analisadas e algumas inconsistências na correlação foram ajustadas.

3.3.1 Equações do modelo

- *Rendimento em gases H₂-C₄*

$$A = -0.956584 + (0.0654596 * RCC) + (0.00643207 * RCC^2) - (0.000601326 * RCC^3) + (0.0000124557 * RCC^4) \quad (31)$$

$$B = 0.0679038 - (0.00364439*RCC) - (0.000388465*RCC^2) + (0.0000336841*RCC^3) - (0.000000665742*RCC^4) \quad (32)$$

$$R_{gases} = (A*R350-) + (B*R350^{-2}) \quad (33)$$

- *Rendimento em nafta C₅-204 °C*

$$A = 0.715382 - (0.191402*RCC) + (0.0142051*RCC^2) - (0.000284662*RCC^3) \quad (34)$$

$$B = 0.374996 - (0.0428174*RCC) + (0.0016121*RCC^2) - (2.00309E-5*RCC^3) \quad (35)$$

$$R_{nafta} = (A*R350-) + (B*R350^{-2}) \quad (36)$$

- *Rendimento em diesel 204-350 °C*

$$A = -1.92117 + (0.21288*K_{UOP}) \quad (37)$$

$$B = 0.206436 - (0.018145*K_{UOP}) \quad (38)$$

$$R_{diesel} = (A*R350-) + (B*R350^{-2}) \quad (39)$$

- *Rendimento em gases*

$$R_{H2} = 4.85091 \quad (40)$$

$$R_{H2S} = 2.622* \%Enx - 0.1541* \%Enx^2 \quad (41)$$

$$R_{C1} = 30.03 \quad (42)$$

$$R_{C2H4} = 54.9617 - (4.20539*RCC) + (0.0868901*RCC^2) \quad (43)$$

$$R_{C2H6} = 100.789 - (186.488*SPGR) + (101.709*SPGR^2) \quad (44)$$

$$R_{C3H6} = 75.5368 - (5.55639*RCC) + (0.114725*RCC^2) \quad (45)$$

$$R_{C3H8} = 12.36 \quad (46)$$

$$R_{iC4H10} = 0.88 \quad (47)$$

$$R_{nC4H10} = 5.76 \quad (48)$$

$$R_{C4H8} = 6.21 \quad (49)$$

- *Rendimento do corte C₅-75 °C*

$$A = 0.820272 - (0.0698716*RCC) + (0.00155983*RCC^2) \quad (50)$$

$$R_{C5-75^{\circ}\text{C}} = A * R_{350-} \quad (51)$$

- *Rendimento do corte 75-125 °C*

$$A = 7.19083 - (0.458212 * K_{UOP}) - (0.0240043 * K_{UOP}^2) - (0.00271896 * K_{UOP}^3) + (0.000313257 * K_{UOP}^4) \quad (52)$$

$$B = -0.752216 + (0.0503384 * K_{UOP}) + (0.00257762 * K_{UOP}^2) + (0.000283415 * K_{UOP}^3) - (3.41733E-5 * K_{UOP}^4) \quad (53)$$

$$R_{75-125^{\circ}\text{C}} = (A * R_{350-}) + (B * R_{350-}^2) \quad (54)$$

- *Rendimento do corte 125-150 °C*

$$A = -1.08383 + (0.166867 * RCC) - (0.00822309 * RCC^2) + (0.000135243 * RCC^3) \quad (55)$$

$$B = 0.0640964 - (0.00920797 * RCC) + (0.000446853 * RCC^2) - (7.26158E-6 * RCC^3) \quad (56)$$

$$R_{125-150^{\circ}\text{C}} = (A * R_{350-}) + (B * R_{350-}^2) \quad (57)$$

- *Rendimento do corte 150-185 °C*

$$R_{150-185^{\circ}\text{C}} = (0.0683297 * R_{350-}) + (0.00104738 * R_{350-}^2) \quad (58)$$

- *Rendimento do corte 185-204 °C*

$$A = -0.084638 + (0.0109325 * RCC) - (0.000161681 * RCC^2) \quad (59)$$

$$R_{185-204^{\circ}\text{C}} = A * R_{350-} \quad (60)$$

- *Rendimento do corte 204-250 °C*

$$A = 10.8129 - (1.7719 * K_{UOP}) + (0.0733507 * K_{UOP}^2) \quad (61)$$

$$R_{204-250^{\circ}\text{C}} = A * R_{350-} \quad (62)$$

- *Rendimento do corte 250-300 °C*

$$A = 0.362326 - (0.0122359 * RCC) \quad (63)$$

$$R_{250-300\text{ °C}} = A * R_{350-} \quad (64)$$

- *Rendimento do corte 300-350 °C*

$$A = 0.196077 + (0.00128294 * RCC) + (7.88714E-5 * RCC^2) \quad (65)$$

$$R_{300-350\text{ °C}} = A * R_{350-} \quad (66)$$

- *Rendimento do corte 350-400 °C*

$$A = 11.9833 - (1.72972 * K_{UOP}) + (0.0608429 * K_{UOP}^2) \quad (67)$$

$$B = -1.18643 + (0.182599 * K_{UOP}) - (0.00688006 * K_{UOP}^2) \quad (68)$$

$$R_{350-400\text{ °C}} = R_{350-400\text{ °C}}^{(0)} + (A * R_{350-}) + (B * R_{350-}^2) \quad (69)$$

- *Rendimento do corte 400-450 °C*

$$A = 16.5823 - (34.7129 * SPGR) + (18.2263 * SPGR^2) \quad (70)$$

$$B = -3.15089 + (0.210729 * K_{UOP}) + (0.0107097 * K_{UOP}^2) + (0.00118686 * K_{UOP}^3) - (0.00014224 * K_{UOP}^4) \quad (71)$$

$$R_{400-450\text{ °C}} = R_{400-450\text{ °C}}^{(0)} + (A * R_{350-}) + (B * R_{350-}^2) \quad (72)$$

- *Rendimento do corte 450-475 °C*

$$A = 26.3139 - (4.35587 * K_{UOP}) + (0.180744 * K_{UOP}^2) \quad (73)$$

$$B = 2.40752 - (4.59719 * SPGR) + (2.19056 * SPGR^2) \quad (74)$$

$$R_{450-475\text{ °C}} = R_{450-475\text{ °C}}^{(0)} + (A * R_{350-}) + (B * R_{350-}^2) \quad (75)$$

- *Rendimento do corte 475-500 °C*

$$A = 0.05472 + \frac{0.01635}{K_{UOP} - 11.1961} \quad (76)$$

$$B = -0.280736 + (0.0244628 * K_{UOP}) \quad (77)$$

$$R_{475-500\text{ }^{\circ}\text{C}} = R_{475-500\text{ }^{\circ}\text{C}}^{(0)} + (A * R_{350-}) + (B * R_{350-}^2) \quad (78)$$

- *Rendimento do corte 500-550 °C*

$$A = 1.02728 - (0.0384019 * RCC) \quad (79)$$

$$R_{500-550\text{ }^{\circ}\text{C}} = R_{500-550\text{ }^{\circ}\text{C}}^{(0)} + (A * R_{350-}) \quad (80)$$

- *Rendimento do corte 550+ °C*

$$A = -11.358 + (1.17641 * RCC) - (0.0327833 * RCC^2) \quad (81)$$

$$B = -3.26101 + (0.492843 * RCC) - (0.0252537 * RCC^2) + (0.000433542 * RCC^3) \quad (82)$$

$$R_{550+\text{ }^{\circ}\text{C}} = R_{550+\text{ }^{\circ}\text{C}}^{(0)} + (A * R_{350-}) + (B * R_{350-}^2) \quad (83)$$

- *Peso molecular 550+ °C*

$$A = -125.308 + (56.3989 * K_{UOP}) - (3.93061 * K_{UOP}^2) \quad (84)$$

$$PM_{550+\text{ }^{\circ}\text{C}} = PM_{550+\text{ }^{\circ}\text{C}}^{(0)} - (A * R_{350-}) \quad (85)$$

- *SPGR do corte C₅-75 °C*

$$SPGR_{C_5-75\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{RCC}{2.43734 + 1.34553 * RCC} \quad (86)$$

- *SPGR do corte 75-125 °C*

$$SPGR_{75-125\text{ }^{\circ}\text{C}} = 0.92652 - (0.0365578 * RCC) + (0.00209151 * RCC^2) - (3.74262E-5 * RCC^3) \quad (87)$$

- *SPGR do corte 125-150 °C*

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

(88)

- *SPGR do corte 150-185 °C*

$$SPGR_{150-185^{\circ}C} = -1.52627 + (1.89868*SPGR) + (2.81642*SPGR^2) - (2.40764*SPGR^3) \quad (89)$$

- *SPGR do corte 185-204 °C*

$$SPGR_{185-204^{\circ}C} = -1.45611 + (3.02721*SPGR) + (0.332899*SPGR^2) - (1.10067*SPGR^3) \quad (90)$$

- *SPGR do corte 204-250 °C*

$$SPGR_{204-250^{\circ}C} = -0.999018 + (3.26779*SPGR) - (1.44709*SPGR^2) \quad (91)$$

- *SPGR do corte 250-300 °C*

$$SPGR_{250-300^{\circ}C} = 5.17038 - (0.252149*K_{UOP}) - (0.0325911*K_{UOP}^2) + (0.000729001*K_{UOP}^3) + (0.000102113*K_{UOP}^4) \quad (92)$$

- *SPGR do corte 300-350 °C*

$$SPGR_{300-350^{\circ}C} = 4.21155 - (0.51821*K_{UOP}) + (0.0198486*K_{UOP}^2) \quad (93)$$

- *SPGR do corte 350-400 °C*

$$A = 0.297581 - (0.0474598*K_{UOP}) + (0.00188144*K_{UOP}^2) \quad (94)$$

$$SPGR_{350-400^{\circ}C} = SPGR_{350-400^{\circ}C}^{(0)} + (A*R350-) \quad (95)$$

- *SPGR do corte 400-450 °C*

$$A = 0.188561 - (0.0285336*K_{UOP}) + (0.00106133*K_{UOP}^2) \quad (96)$$

$$SPGR_{400-450\text{ }^{\circ}\text{C}} = SPGR_{400-450\text{ }^{\circ}\text{C}}^{(0)} + (A*R350-) \quad (97)$$

- *SPGR do corte 450-475 °C*

$$A = -0.0308628 + (0.00181125*RCC) + (0.000183958*RCC^2) - (1.71736E-5*RCC^3) + (3.58003E-7*RCC^4) \quad (98)$$

$$B = (-11.2965 + (2.16753*RCC) - (0.116891*RCC^2) + (0.00198263*RCC^3))*(10^{-4}) \quad (99)$$

$$SPGR_{450-475\text{ }^{\circ}\text{C}} = SPGR_{450-475\text{ }^{\circ}\text{C}}^{(0)} + (A*R350-) + (B*R350^{-2}) \quad (100)$$

- *SPGR do corte 475-500 °C*

$$A = -0.0313618 + (0.00180643*RCC) + (0.000190591*RCC^2) - (1.75618E-5*RCC^3) + (3.64472E-7*RCC^4) \quad (101)$$

$$B = (8.25234 - (0.582283*RCC) + (0.0113675*RCC^2))*(10^{-4}) \quad (102)$$

$$SPGR_{475-500\text{ }^{\circ}\text{C}} = SPGR_{475-500\text{ }^{\circ}\text{C}}^{(0)} + (A*R350-) + (B*R350^2) \quad (103)$$

- *SPGR do corte 500-550 °C*

$$A = -0.101522 + (0.0150735*RCC) - (0.000757496*RCC^2) + (1.27325E-5*RCC^3) \quad (104)$$

$$B = (51.1816 - (6.53458*RCC) + (0.285088*RCC^2) - (0.00417446*RCC^3))*(10^{-4}) \quad (105)$$

$$SPGR_{500-550\text{ }^{\circ}\text{C}} = SPGR_{500-550\text{ }^{\circ}\text{C}}^{(0)} + (A*R350-) + (B*R350^{-2}) \quad (106)$$

- *SPGR do corte 550+ °C*

$$A = 0.00275127 - (4.55994E-5*RCC) + (3.68171E-6*RCC^2) \quad (107)$$

$$SPGR_{550+\text{ }^{\circ}\text{C}} = SPGR_{550+\text{ }^{\circ}\text{C}}^{(0)} + (A*R350-) \quad (108)$$

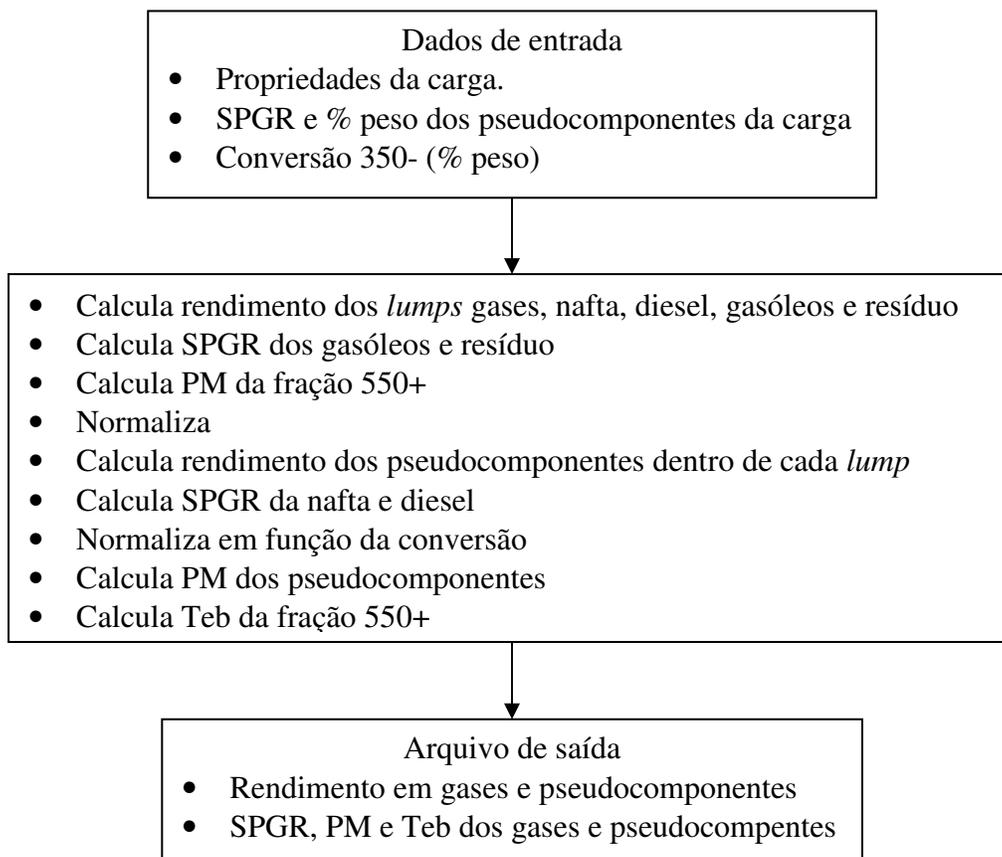
3.4 PROGRAMA PARA CÁLCULO DE RENDIMENTOS

Um programa em linguagem Fortran 90 foi gerado a partir das equações de Sugaya (1993) para calcular os perfis de rendimento e a qualidade dos produtos. Para uma carga e conversão fixadas, o programa calcula o rendimento e caracteriza os pseudocomponentes que compõem os produtos do craqueamento térmico na fornalha. O programa calcula o rendimento dos *lumps* gases, nafta e diesel e logo caracteriza e normaliza o rendimento de cada um dos pseudocomponentes dentro de cada *lump*. O peso molecular dos pseudocomponentes é calculado com correlações disponíveis na literatura (Ver Anexo) a partir da temperatura de ebulição e a densidade relativa. A temperatura de ebulição da fração 550+ é calculada com a densidade relativa e o peso molecular. O peso molecular da fração 550+ é calculado com as correlações de Sugaya (1993). Na tabela 3.4 está o processo de caracterização usado no programa.

3.4.1 Funcionamento do programa

O programa precisa de certas características da carga como gravidade específica, K_{UOP} , RCC, peso molecular, peso molecular da fração 550°C+ e porcentagem de enxofre. Além disso, precisa de algumas características dos pseudocomponentes da carga. O seguinte exemplo apresenta os dados fornecidos ao programa e o arquivo de saída. O diagrama de blocos apresenta o funcionamento do programa.

3.4.1.1 Diagrama de blocos do programa rendimentos



3.4.1.2 Exemplo programa rendimentos

- *Dados de entrada*

Propriedades da carga

SPGR = 0.9567

$K_{UOP} = 12.08$

RCC = 14.5

PM = 1242.0

PM 550+ =1584.0

Enx (%p) =0.16

Fração	SPGR	% peso
350-400 °C	0.8715	2.83
400-450 °C	0.8933	2.14
450-475 °C	0.9090	1.09
475-500 °C	0.9192	1.1
500-550 °C	0.9341	2.24
550+ °C	0.9630	90.6

Conversão 350- (%p) = 11.0

- *Arquivo de saída:*

Rendimento dos *lumps* gases, nafta, diesel, gasóleos e resíduo.

Gases	H2-C4	1,48
Nafta	C5-204°C	4,48
Diesel	204-350°C	5,56
Gasóleos	350-550°C	24,2
Resíduo	550+°C	64,8

Composição do efluente

	%P	SPGR	PM	Teb(°C)
H2	0	0,07	2,02	-252,8
H2S	0,01	0,7901	34,08	-60,34
C1	0,2	0,3	16,04	-161,49
C2=	0,14	0,37	28,05	-103,71
C2	0,19	0,3564	30,07	-88,63
C3=	0,33	0,522	42,08	-47,7
C3	0,22	0,5077	44,1	-42,07
iC4	0,02	0,5631	58,12	-11,73
nC4	0,14	0,5844	58,12	-0,5
C4=	0,14	0,6013	56,11	-6,3
C5-75	1,57	0,6607	81,21	59,8
75-125	0,86	0,7221	101,19	100
125-150	0,53	0,7446	121,38	137,5
150-185	0,93	0,7598	139,34	167,5
185-204	0,46	0,7809	156,49	194,5
204-250	1,12	0,8028	179,03	227
250-300	1,84	0,828	217,01	275
300-350	2,3	0,848	263,72	325
350-400	4,31	0,8585	320,12	375
400-450	5,24	0,8796	383,65	425
450-475	3,59	0,9014	436,13	462,5
475-500	3,68	0,918	473,53	487,5
500-550	7,39	0,9408	535,5	525
550+	64,8	0,9945	1777,48	873,46

3.4.2 Resultados do modelo reacional

O programa foi avaliado com os dados experimentais disponíveis (Tabela 3.2 e 3.3, Oito corridas a quatro temperaturas diferentes com as cargas RV – 4 e RV – 5). Em geral, apresenta-se um bom ajuste nas figuras 3.4 – 3.7; no entanto, extrapolações devem ser feitas com muito cuidado.

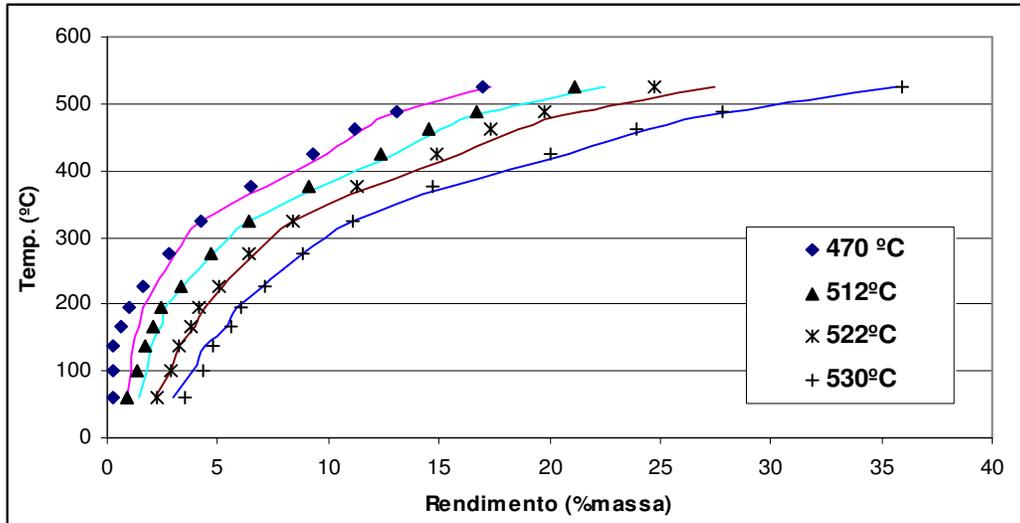


Figura 3.4 Destilação do efluente, carga RV – 4. Linhas contínuas, resultados do modelo.

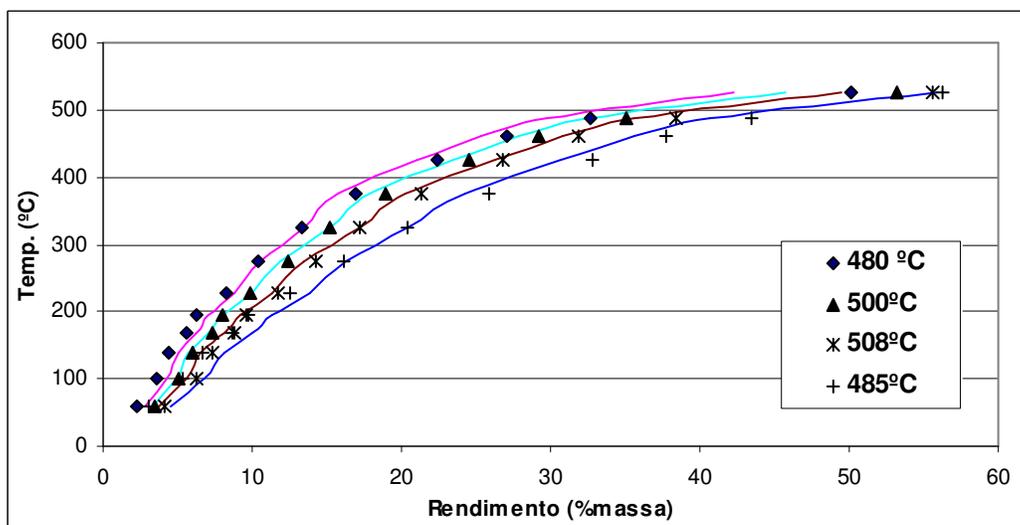


Figura 3.5 Destilação do efluente, carga RV – 5. Linhas contínuas, resultados do modelo.

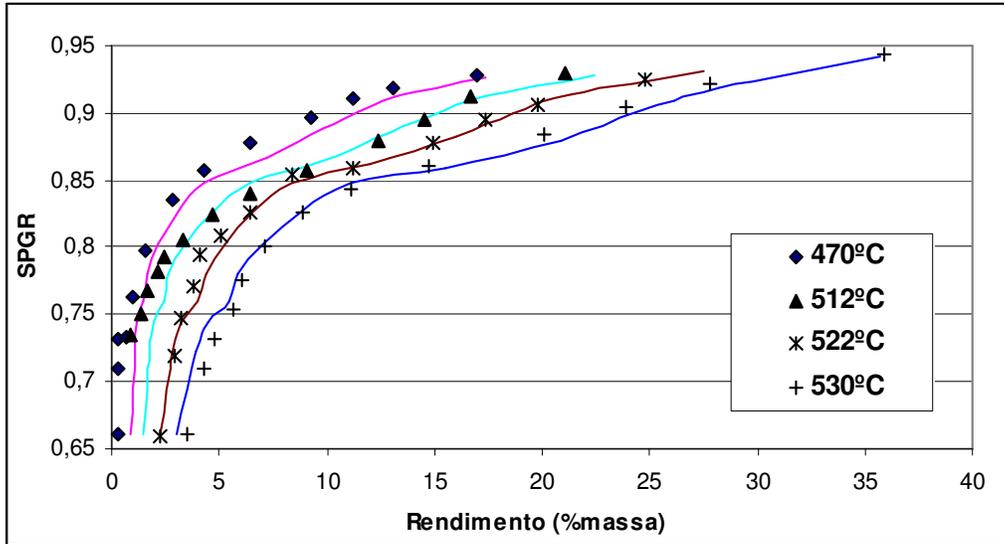


Figura 3.6 SPGR (densidade relativa) dos cortes, carga RV – 4. Linhas contínuas, resultados do modelo.

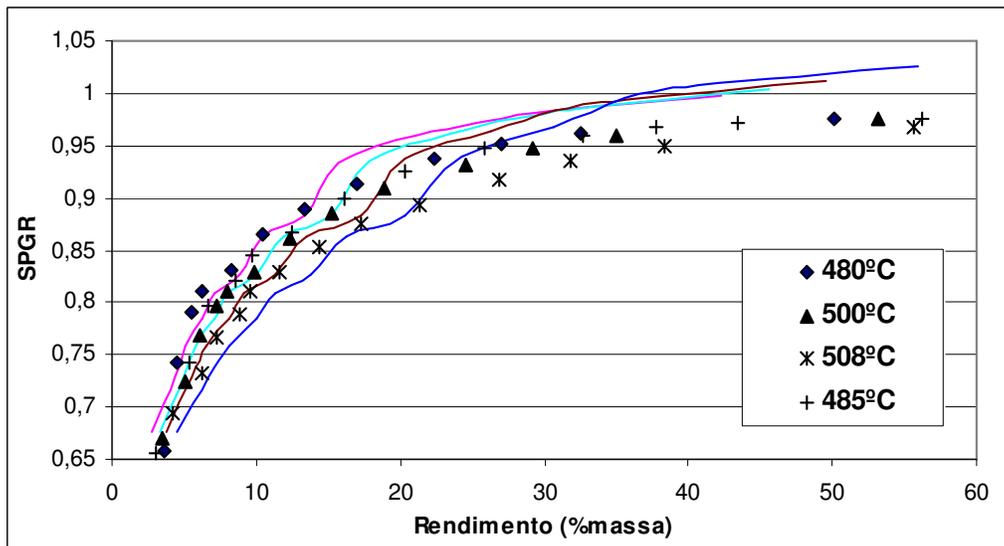


Figura 3.7 SPGR (densidade relativa) dos cortes, carga RV – 5. Linhas contínuas, resultados do modelo.

O ajuste obtido foi bom com exceção da densidade relativa obtida com a carga RV – 5. (Figura 3.7). A densidade relativa dos produtos (350°C +) difere bastante dos dados experimentais. A causa é a má caracterização da carga. As

densidades relativas foram estimadas a partir do fator de caracterização K_{UOP} da carga que foi admitido constante.

3.5 CONCLUSÕES

Embora o rendimento dos pseudocomponentes não seja obtido por leis cinéticas, o modelo consegue caracterizar o produto de uma reação de craqueamento térmico para certa conversão dada. Em geral, o ajuste das curvas com os dados experimentais foi bom, a composição do efluente e a densidade relativa são corretamente calculadas. É importante uma boa caracterização da carga para obter melhores resultados.

4. MODELAGEM DA UNIDADE PILOTO

4.1 INTRODUÇÃO

A unidade piloto foi simulada com o objetivo de determinar as constantes cinéticas do modelo reacional. A serpentina de aquecimento é modelada como um reator tubular; devido à alta velocidade do fluido, o reator é apropriadamente modelado como “*plug flow*”, ou seja, perfil de velocidade plano.

A carga, inicialmente líquida, vai reagindo à medida que avança pela serpentina e vai gerando quantidades cada vez maiores de gases e componentes leves. É necessário calcular a distribuição das fases para conhecer as composições do líquido e do vapor. Estas composições permitem calcular as propriedades das fases como densidade, viscosidade, etc. As equações e métodos usados no programa se encontram no anexo desta dissertação.

Líquido e vapor escoam com velocidades diferentes pela tubulação e a fração da tubulação preenchida com líquido (*holdup*) é diferente da fração mássica de líquido. O *holdup* é necessário para o cálculo do balanço de massa e da queda de pressão.

Foi criado um programa em linguagem Fortran 90 para simular a unidade piloto de craqueamento térmico. Baseado em dados experimentais e usando as equações apresentadas no Capítulo três, um modelo cinético de primeira ordem tipo Arrhenius é proposto. Para uma carga e conversão dadas, o programa itera até encontrar a constante cinética usando um algoritmo Newton – Raphson cuja função objetivo é minimizar o erro entre a conversão calculada e a conversão experimental.

4.1.1 Programa craqueamento isotérmico

A unidade piloto de craqueamento isotérmico é simulada usando as seguintes equações:

Balanço de massa:

$$\frac{dC_{350}}{dx} = -\frac{KC_{350}A_T(h_L\rho_L + \rho_V h_V)}{G_T} \quad (109)$$

Pressão:

$$P = \left(\frac{\Delta P}{\Delta X}\right)dx + \left(\frac{\Delta P}{\Delta X}\right)_{el} \quad (110)$$

O programa utiliza o procedimento apresentado na Figura 4.1 para calcular as propriedades e parâmetros usados nas equações que descrevem o modelo.

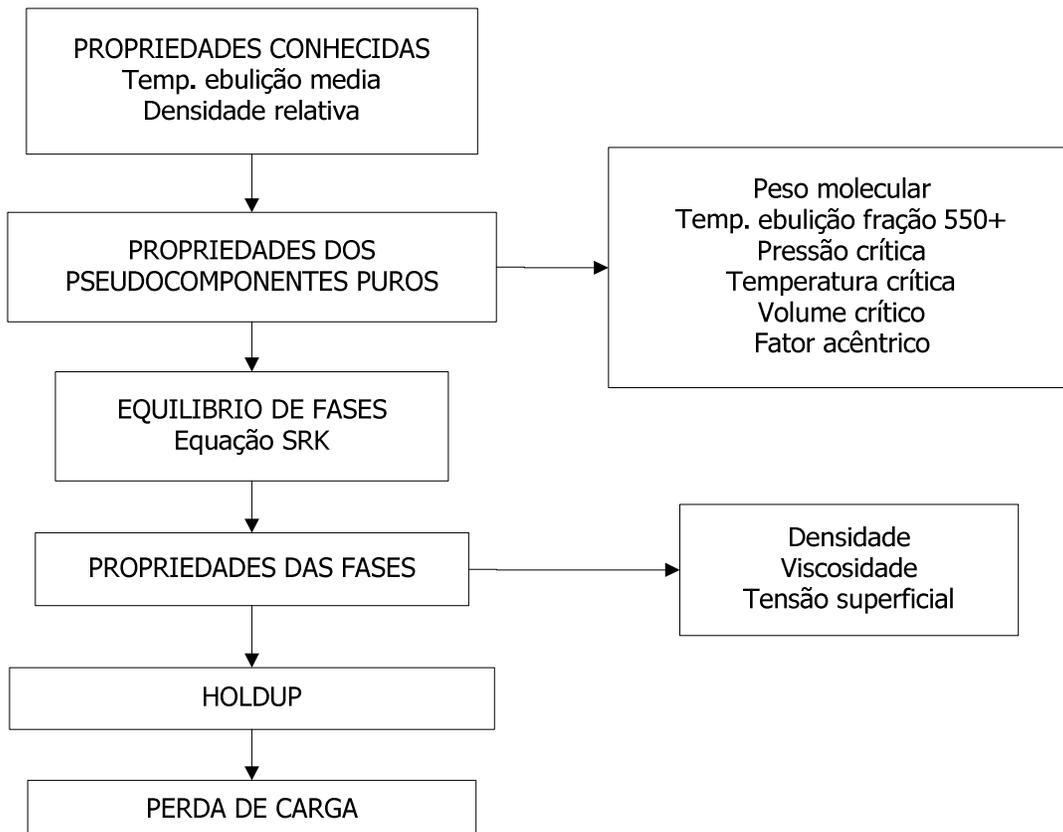


Figura 4.1 Procedimento para cálculo de propriedades.

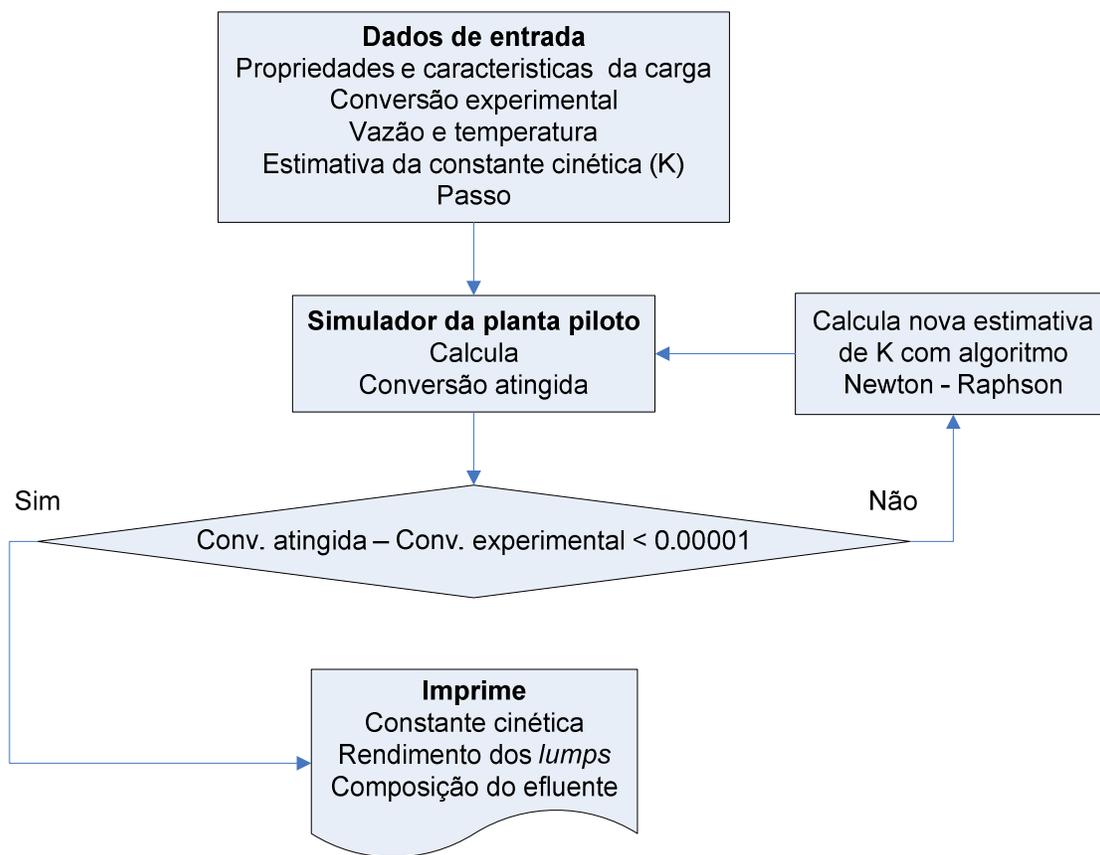


Figura 4.2 Diagrama de blocos, programa craqueamento isotérmico.

A figura 4.2 descreve o funcionamento do programa craqueamento isotérmico. O desenvolvimento completo do programa apresenta-se no seguinte inciso, em forma de artigo. O diagrama de blocos é apresentado com o objetivo de dar uma melhor compreensão ao leitor do funcionamento do programa.

4.2 DESENVOLVIMENTO

O desenvolvimento deste capítulo é apresentado a seguir, no artigo intitulado *Development of a Deterministic Model for Mild Pyrolysis of Heavy Oils*, submetido ao periódico *Chemical Engineering Journal*.

Development of a Deterministic Model for Mild Pyrolysis of Heavy Oils

Diaz Mateus Fabian A.; Wolf Maciel M.R., Maciel Filho R

**Laboratory of Optimization, design and Advanced Process Control (LOPCA), School of Chemical Engineering, State University of Campinas(UNICAMP)
Caixa Posta 6066, CEP 13081-970, Campinas-SP, Brazil**

The mathematical modeling and the simulation of the mild pyrolysis of heavy oil in a pilot plant reactor is developed in this work. A kinetic model based on experimental data is also proposed. Due to the high velocity of the fluid in the reactor tubes, velocity profiles are appropriately modeled as plug flow. As flow through the furnace tubes, the feed, initially liquid, reacts generating light fractions and gas; two parallel plug flows (vapor and liquid) are modeled and several correlations regarding two-phase flow in tubes are used for a more realistic approach to the industrial process. The results are in good agreement with the pilot plant data. The computational model developed in this work is a useful tool for calculations on mild heavy oil cracking especially when the oil is not rigorously characterized.

1. Introduction

Light petroleum products, middle distillates and other valuable products such as gasoline and lube oils are on increasing demand. On the other hand, the demand for 'bottom of the barrel products' such as heavy oils and residua is decreasing. At the same time, current environmental concerns have resulted in more rigorous specifications for petroleum products, including fuel oils. Therefore, maximizing of liquid products yield from various processes and valorization of residues is of immediate attention to refiners (Rana, Sámano, Ancheyta & Diaz, 2007). Processes that convert heavy oil fractions into lighter and more valuable products are, consequently, gaining interest.

Experimental data on thermal cracking were reported by Bria and Filgueiras (1982), who processed different vacuum residues in a pilot plant. Experimental results are used to simulate the pilot plant and a kinetic scheme is proposed. Results from the model are evaluated with the experimental data and good agreement is found.

The mathematical model proposed in this work consists of two parallel plug flows (vapor and liquid) traveling at different speeds since vaporization takes place continuously as the feed walks through the cracking coil. This two-phase scheme requires a series of calculations involving physical properties of the two phases. Two-phase flow is modeled, holdup is calculated since it directly affects pressure drop and several correlations for multi-phase flow in tubes are used, aiming to achieve a more realistic approach to the industrial process.

2. Mathematical model

2.1 Kinetics

Pyrolysis reactions are widely accepted as free-radical chain reactions; most of the models found in the literature are first order Arrhenius type kinetics for the thermal cracking of residual feedstocks.

Numerous lumped parameter models have been reported; Del Bianco et al. (1993) proposed a 4 lump kinetic model with coke and distillate as products and an intermediate mechanism in coke formation. They do not describe distillate as separated lumps but the coke lump makes it suitable

for modeling severe thermal cracking. More recently, Singh et al. (2005) proposed a five lump kinetic model for the thermal cracking of residual feedstock. Four products are calculated: gas, gasoline, Light gas oil and vacuum gas oil. This model is appropriate for mild thermal cracking modeling but does not contribute much when characterization of products is required.

The kinetic model proposed in this work is based on the work of Sugaya (1993). It consists of a 16-lump first order kinetic scheme that contains gases, naphtha, gas oil and residue. Including 10 gases and 14 cuts from 75°C to 550+ °C the model embraces 24 components.

$$\frac{dC_{feed}}{dt} = -KC_{feed} \quad (1)$$

$$C_{products} = I - C_{feed} \quad (2)$$

$$C_{feed} = C_{gas\ oil} + C_{residue} \quad (3)$$

$$C_{products} = C_{gases} + C_{naphtha} + C_{Diesel} \quad (4)$$

$$C_{gases} = C_{H_2} + C_{H_2S} + C_{C1} + C_{C2=} + C_{C2} + C_{C3=} + C_{C3} + C_{C4=} + C_{iC4} + C_{nC4} \quad (5)$$

$$C_{naphtha} = C_{C5-75} + C_{75-125} + C_{125-150} + C_{150-185} + C_{185-204} \quad (6)$$

$$C_{Diesel} = C_{204-250} + C_{250-300} + C_{300-350} \quad (7)$$

$$C_{gas\ oil} = C_{350-400} + C_{400-450} + C_{450-475} + C_{475-500} + C_{500-550} \quad (8)$$

$$C_{residue} = C_{550+} \quad (9)$$

Kinetic parameters are determined from experimental data obtained from Bria and Filgueiras (1982) who looked at the thermal cracking of different vacuum residues (VR) in a pilot plant. Various crudes have been processed and for each of them an average of four runs at different temperatures have been reported. The reactor coil is 2.3 m long with an internal diameter of 0.125 in. The overall flowsheet comprised a feed tank, pump, pre-heater, coil reactor, cooler and product tank arranged as in Figure 1. Operating conditions and consolidated yields are in table 2. Properties of feeds are in Table 1.

Table 1. Properties of feeds processed in the pilot plant.

	K_w	MW	API density
VR – 1	11.42	810	8.1
VR – 2	12.08	1242	16.4
VR – 3	11.52	930	8.46
VR – 4	11.32	1120	3.73

2.2 Reactor Model

A one dimensional plug flow model is used to simulate the thermal cracking reactor. The equations are as follows:

Mass balance:

$$\frac{dC_{350}}{dx} = -\frac{KC_{350}A_T(h_L\rho_L + \rho_V h_V)}{G_T} \quad (10)$$

Energy balance and wall temperature are not considered since the pilot plant is isothermal. A momentum balance from Niaei et al. (2004) was tested to calculate pressure drop; however, equation (11) showed better results:

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

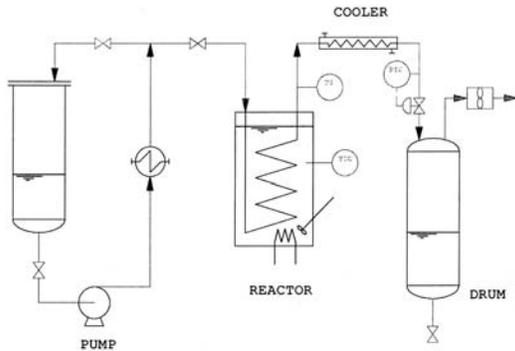


Figure 1. Pilot plant CR-0 where most of the experimental work has been performed.

2.3 Properties calculation

Properties for the pure pseudo-components are calculated as recommended by Aladwani and Riazi (2005). Phase equilibrium calculations are based on the Soave-Redlich-Kwong (1972) equation of state. Convergence is achieved by using a modified Rachford-Rice (1952) procedure. Methods for physical properties are listed in Table 4.

Holdup is calculated using the methods recommended by Woldesemayat and Ghajar (2007). Since flow regime cannot be accurately calculated and is subject to the researcher discernment, Dix correlation (Coddington & Macian, 2002) appears to show the best performance in all of the regimes. Awad and Muzychka (2005) correlation also showed great performance.

Table 2. Operating conditions and consolidated yields for eight pilot plant runs^a

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

^a Compositions in wt.%, gases in mol%.

Table 3. Specific gravities for eight pilot plant runs.

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

Table 4. Methods for physical properties used in the model.

	Vapor phase	Liquid phase
Density	SRK	Spencer-Danner (1973) Hankinson-Thomson (1979)
Viscosity	Twu (1985) API TDB (1997) 11A4.2 Kendall-Monroe (1917)	API TDB (1997) 11B1.1 Stiel-Thodos (1961) Dean-Stiel (1965) Bromley-Wilke (1951)

Pressure drop for the single phase is calculated using the Romeo, Royo, Monzon (2002) equation for friction factor. Pressure drop in two-phase flow is calculated with the method proposed by Olujić (1985) as recommended by Ferguson and Spedding (1995). In the case of vertical flow, the contribution of the static head to the pressure drop is calculated using equation (12); however, this static head is not totally recovered since vaporization takes place as flow proceeds downward through the furnace.

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right)_{el} = (h_L \rho_L + h_v \rho_v) X \sin \theta \quad (12)$$

3. Results and discussion

Properties of the feed, operating conditions and final conversion are provided to the program. The pilot plant simulator uses a Newton – Raphson procedure to find out the kinetic constants minimizing an objective function based on the error between the calculated and measured conversion at the coil outlet.

Kinetic constants were correlated with temperature by an Arrhenius type equation

$$\ln(K) = A - \frac{B}{T} \quad (13)$$

Table 5 shows results of the simulation for four different vacuum residues that were processed at different temperatures. The fitted lines were forced to be parallel (equal B parameter) according to results reported by Nelson (1969) (Figure 2). Error in the fitting is also reported.

Table 5. Results of the simulation for four VR and parameter A for equation (13).

VR – 1			
T. (°C)	K (1/s)	A	Error
485	0,003896529	27.59927	0.07504
495	0,008066568		
500	0,01016464		
515	0,017951669		

VR – 2			
T. (°C)	K (1/s)	A	Error
477	0,005107223	27.73431	0.08818
490	0,006334138		
495	0,00800999		
500	0,009475159		

VR – 3			
T. (°C)	K (1/s)	A	Error
495	0,00541204	27.37487	0.11154
505	0,009272026		
512,5	0,013504458		

VR – 4			
T. (°C)	K (1/s)	A	Error
470	0,005665241	26.76212	0.04985
512	0,006208455		
522	0,009311583		
530	0,014741212		

Figure 2 shows good linear fit for the kinetic constants calculated by the model. The lines were forced to be parallel by using the same B parameter.

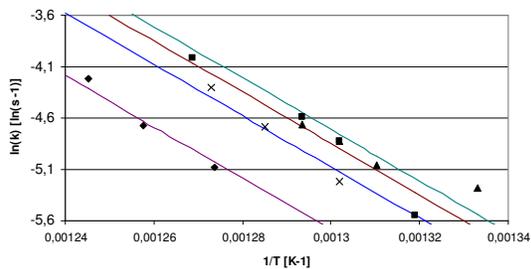


Figure 2: Kinetic constants for feeds: ■, VR – 1; ▲, VR – 2; x, VR – 3; ◆, VR – 4.

Parameter A has been correlated with the K_w of the feeds since it presents good fit and similar tendency.

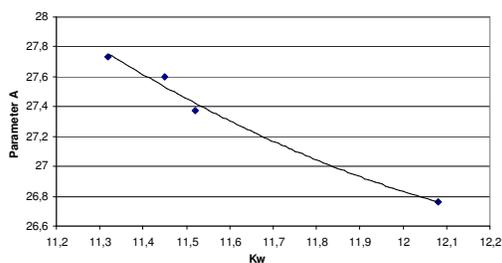


Figure 3: Influence of K_w on parameter A.

Equations proposed for the kinetic model are as follows:

$$\ln(K) = A - \frac{24961.0}{T} \quad (14)$$

$$A = 0.6164(K_w)^2 - (15.7291K_w) + 126.8252 \quad (15)$$

The composition of the light gases ($H_2 - C_4$) produced by the pyrolysis reactions is nearly independent of the feed and extent of conversion (Figure 4). For fast calculations, composition of the light gases can be averaged using the values listed in Table 5.

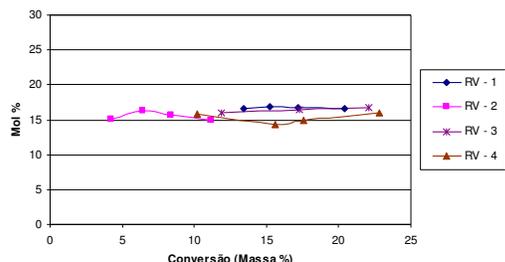


Figure 4: Composition of ethane in gases.

Specific gravity of the pseudo-components between 125 e 350°C is also nearly independent of conversion (Figure 5). Specific gravity of these cuts is appropriately fitted with different properties of the feed without considering the effect of conversion.

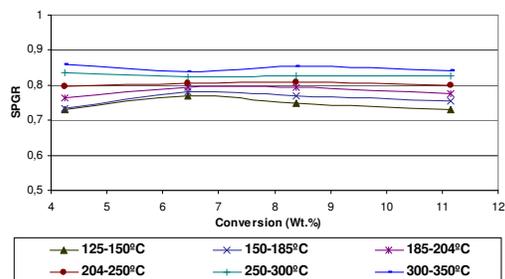


Figure 5: Specific gravity of pseudo-components for VR-4.

Table 6. Average composition of the gases.

	Molar composition
H_2	4.8509
H_2S	$2.622Su - 0.1541Su^2$
C_1	30.03
$C_2=$	6.017
C_2	16.223
$C_3=$	10.483
C_3	12.36
iC_4	0.88
nC_4	5.76
$1C_4$	6.21

Su is the sulfur wt.% in the feed.

Composition at the outlet of the coil is also compared with the pilot plant data. Figures 6 and 7 show good agreement between the experimental data and the simulation results.

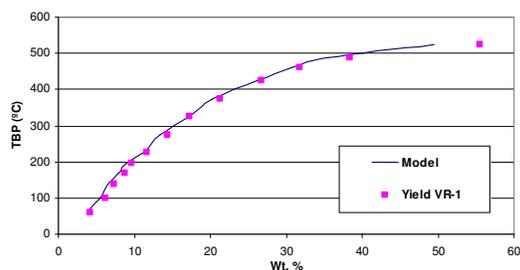


Figure 6: Distillation of the effluent, feed VR-1

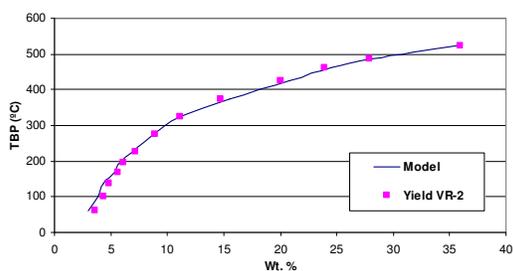


Figure 7: Distillation of the effluent, feed VR-2.

The model accurately calculates the composition of the effluent of the cracking coil as seen on Figures 5 and 6. Table 7 shows the total composition of the effluent of the coil calculated by the model. Specific gravity, molecular weight and composition of liquid and vapor are also reported.

Table 7. Composition of the effluent. Feed: VR-2, Conversion 350°C-: 18.8 wt. %.

Comp.	Wt. %	SPGR	M W	Wt. % Liquid	Wt. % Vapor
H2	0,0098	0,07	2,016	0	0,0003
H2S	0,3345	0,7901	34,079	0	0,0097
C1	0,4831	0,3	16,043	0	0,0141
C2=	0,1147	0,37	28,054	0	0,0033
C2	0,513	0,3564	30,07	0	0,0149
C3=	0,3486	0,522	42,081	0	0,0101
C3	0,5466	0,5077	44,097	0	0,0159
iC4	0,0513	0,5631	58,124	0	0,0015
nC4	0,3357	0,5844	58,124	0	0,0098
C4=	0,3494	0,6013	56,108	0	0,0102
C5-75	0,7701	0,6916	81,9147	0	0,0224
75-125	1,56	0,7362	100,9385	0,0001	0,0453
125-150	0,995	0,764	120,6173	0,0001	0,0288
150-185	1,5596	0,7858	137,8268	0,0002	0,0452
185-204	1,5161	0,815	153,506	0,0002	0,0438
204-250	2,9105	0,8359	175,1487	0,0005	0,084
250-300	1,2257	0,874	209,3071	0,0003	0,0352
300-350	5,1642	0,8889	255,2331	0,0017	0,1473
350-400	5,5221	0,9568	291,8398	0,0026	0,156
400-450	2,6014	0,9823	347,1151	0,0018	0,0725
450-475	2,1189	1,0047	392,5415	0,0019	0,0582
475-500	2,74	1,0129	429,1992	0,0067	0,0671
500-550	4,067	1,0286	487,9271	0,0159	0,0881
550+	64,1625	1,1297	1239,982	0,968	0,0162

4. Conclusions

Results clearly show how the model developed in this work appropriately fits the experimental data. Accumulated yields are accurately calculated which indicates a good performance of the kinetic model proposed.

Results illustrate that Kinetics of the mild pyrolysis of heavy oil can be properly simulated by a first order Arrhenius type equation. The computational model proposed in this work is a useful tool to simulate the thermal cracking process of heavy oil, especially when complex and lengthy analyses are unavailable, as is usually the case.

Nomenclature	
A_T	Cross-sectional area, m^2
C_{350}	Mass fraction, components with b.p. up to 350 °C
C_i	Mass fraction
D	Diameter of the tube, m
G	Total mass flow, Kg/s
h	Holdup
K	Reaction constant, 1/s
K_w	Characterization factor
MW	Molecular weight
P	Pressure, psi
$SPGR$	Specific gravity
X	Height, m
x	Distance, m
Subscripts	
el	Elevation
L	Liquid phase
TP	Two phase
V	Vapor phase

References

Aladwani, H. A. & Riazi, M. R., Some guidelines for choosing a characterization method for petroleum fractions in process simulators. *Chem. Eng. Res. Des.* 83, p. 160-162, 2005.

API "Technical Data Book-Petroleum Refining", American Petroleum Institute, 6Th edition, 1997.

Awad, M. M. & Muzychka Y. S., Bounds on two phase flow. Part 2. Void fraction on circular pipes, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Nov., 2005.

Bria, M. & Filgueiras, R., Relatorio Diter 18, *Petrobras R & D Center*, 1982.

Bromley, L. A. & Wilke, C. R., Viscosity behavior of gases, *Ind. Eng. Chem.*, 43, p. 1641-1648, 1951.

Coddington, P. & Macian, R., A study of the performance of void fraction correlations used in the context of drift-flux two-phase flow models. *Nucl. Eng. Des.*, 149, p. 323-333, 2002.

Dean, D. E., & Stiel, L. I., The viscosity of nonpolar gas mixtures at moderate and high pressures. *AIChE J.*, 11, 526, 1965.

Del Bianco, A., Panariti, N., Anelli, M., Beltrame, P. L. & Carniti, P., Thermal cracking of petroleum residues. 1. Kinetic analysis of the reaction. *Fuel*, 72, p. 75-80, 1993.

- Ferguson, M. E. & Spedding, P. L., Measurement and prediction of pressure drop in two-phase flow, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62, p. 262-278, 1995.
- Hankinson, R. & Thomson, G., A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures. *AIChE J.* 25, 4, p. 653–663. 1979.
- Kendall, J. & Monroe, K. P., The viscosity of liquids. 2. The viscosity composition curve for ideal liquid mixtures. *J. American Chemical Society*, 39, N. 9, 1917.
- Nelson, W. L., *Petroleum Refinery Engineering*. 4th Edition. McGraw Hill, New York. 1969.
- Niaei, A., Towfighi, J., Sadrameli, S. M. & Karimzadeh, R., The combined simulation of heat transfer and pyrolysis reactions in industrial cracking furnaces. *Applied thermal engineering*, 24, p. 2251-2265, 2004.
- Olujic, Z., Predicting two-phase-flow friction loss in horizontal pipes, *Chem. Eng.*, 92,13, p. 45-50, 1985.
- Rachford, H. H. & Rice, J. D., *Journal of Petroleum Technology*, 4, s.1, 19, s.2, 3. 1952.
- Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J. & Diaz, J. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86, p. 1216–1231, 2007.
- Romeo, E., Royo, C. & Monzón A., Improved explicit equations for estimation of the friction factor in rough and smooth pipes, *Chem. Eng. J.*, 86, p. 369-374, 2002.
- Singh, J., Kumar, M. M., Saxena, A. K. & Kumar, S., Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: A multi-lump kinetic model. *Chem. Eng. J.*, 108, p. 239-249, 2005.
- Soave, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical engineering Science*, 27. p. 1197, 1972.
- Spencer, C. F. & Danner, R. P., Prediction of Bubble-Point Density of Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 18, N. 2, p. 230, 1973.
- Stiel, L. I., & Thodos, G., The viscosity of nonpolar gases at normal pressures. *AIChE J.*, 7, p. 611–615, 1961.
- Sugaya, Marcos de Freitas. Kinetic and Modelling of Thermal Cracking of Residual Oil Fractions. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. 1993, M. Sc. Thesis.
- Twu, C. H., Internally consistent correlation for predicting liquid viscosities of petroleum fractions. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 24, p. 1287-1293, 1985.
- Woldesemayat, M. A. & Ghajar, A. J., Comparison of void fraction correlations for different flow patterns in horizontal and upward inclined pipes. *Int. J. Multiphase Flow*, 33, p. 347-370, 2007.

4.3 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste Capítulo mostram como o craqueamento térmico de óleo pesado pode ser modelado com uma cinética de primeira ordem tipo Arrhenius. As constantes cinéticas encontradas pelo programa ajustam bem o modelo linear e o parâmetro A pode ser bem ajustado com propriedades da carga.

O modelo computacional desenvolvido representa bem o comportamento do craqueamento térmico apresentado nos dados experimentais de Bria e Filgueiras (1982). A destilação do efluente e os rendimentos calculados ajustam bem os dados experimentais. O modelo proposto é uma ferramenta muito útil para simular o craqueamento térmico de um óleo pesado. As constantes cinéticas são facilmente calculadas e o óleo não precisa ser rigorosamente caracterizado; apenas parâmetros básicos são necessários e os resultados da simulação podem ser confiáveis para uma rápida visão do processo.

5. MODELAGEM DO FORNO INDUSTRIAL

5.1 INTRODUÇÃO

Utilizando o modelo reacional desenvolvido no Capítulo quatro, um forno industrial para craqueamento térmico de óleos pesados foi simulado. O forno simulado é o forno 23H-1 operado pela PETROBRAS na Refinaria Presidente Bernardes, em Cubatão.

Um programa em linguagem Fortran 90 foi criado para simular o forno de craqueamento. Os parâmetros geométricos do forno, as características da carga e as condições operacionais são fornecidas ao programa a fim de comparar os resultados da simulação com os dados industriais.

O modelo do forno industrial segue o mesmo modelo matemático usado na simulação da planta piloto: Dois fluxos paralelos (líquido e vapor) escoando a velocidades diferentes com perfil de velocidade plano. Mas o forno não é isotérmico, então o processo é descrito mediante balanços de massa, energia, momento e temperatura de parede. A temperatura de parede da tubulação é necessária para simular a transferência de calor desde a fonte de calor (*Heat sink*) já que a temperatura do fluido processado não é a mesma da tubulação. As equações e métodos usados no programa se encontram no anexo desta dissertação.

A deposição de coque na tubulação afeta o desempenho de um forno de craqueamento já que aumenta a queda de pressão e diminui a transferência de calor. Foram simuladas diferentes espessuras de camada de coque para analisar o comportamento do processo.

5.1.1 Programa craqueamento isotérmico

A fornalha industrial é simulada usando as seguintes equações:

Balço de massa:

$$\frac{dC_{350}}{dx} = -\frac{KC_{350} A_T (h_L \rho_L + \rho_V h_V)}{G_T} \quad (111)$$

Balço de energia

$$(G_L C_{pL} + G_V C_{pV}) \frac{dT}{dx} = -A_T KC_{350} h_L \Delta H + \pi D U_{TP} (T_w - T) \quad (112)$$

Temperatura de parede:

$$K_w S \frac{dT_w}{dx} = \pi D U_{TP} (T - T_w) dx + Q D \pi dx \quad (113)$$

Pressão:

$$P = \left(\frac{\Delta P}{\Delta X} \right) dx + \left(\frac{\Delta P}{\Delta X} \right)_{el} \quad (114)$$

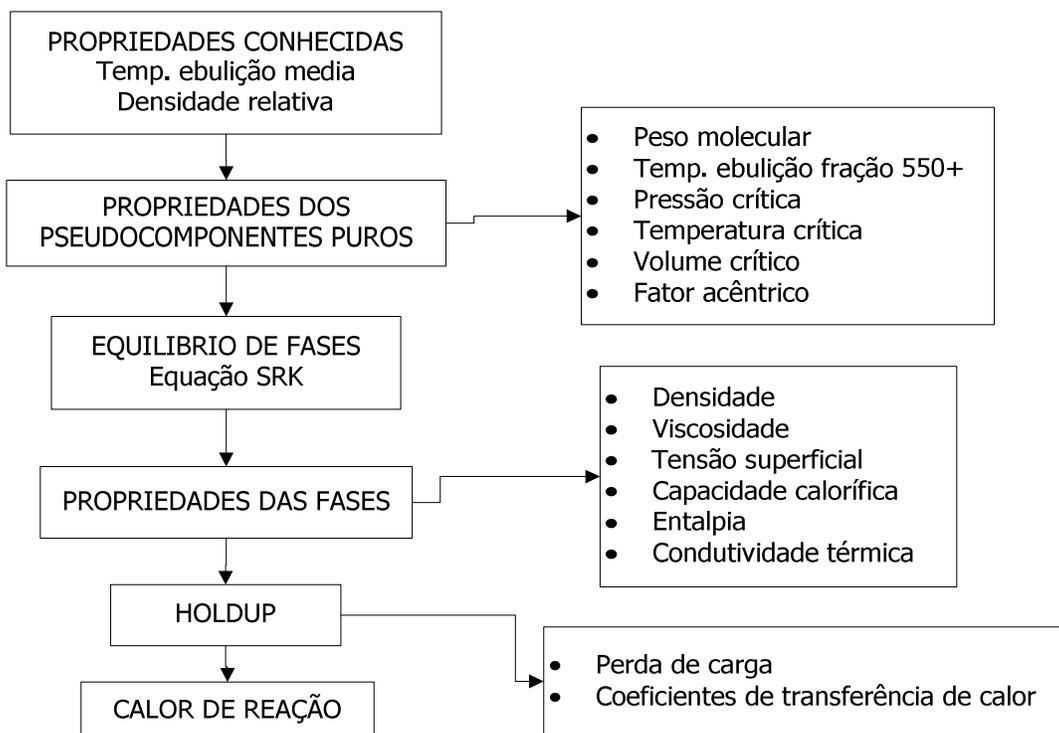


Figura 5.1 Procedimento para cálculo de propriedades.

O programa utiliza o procedimento apresentado na Figura 5.1 para calcular as propriedades e parâmetros usados nas equações que descrevem o modelo.

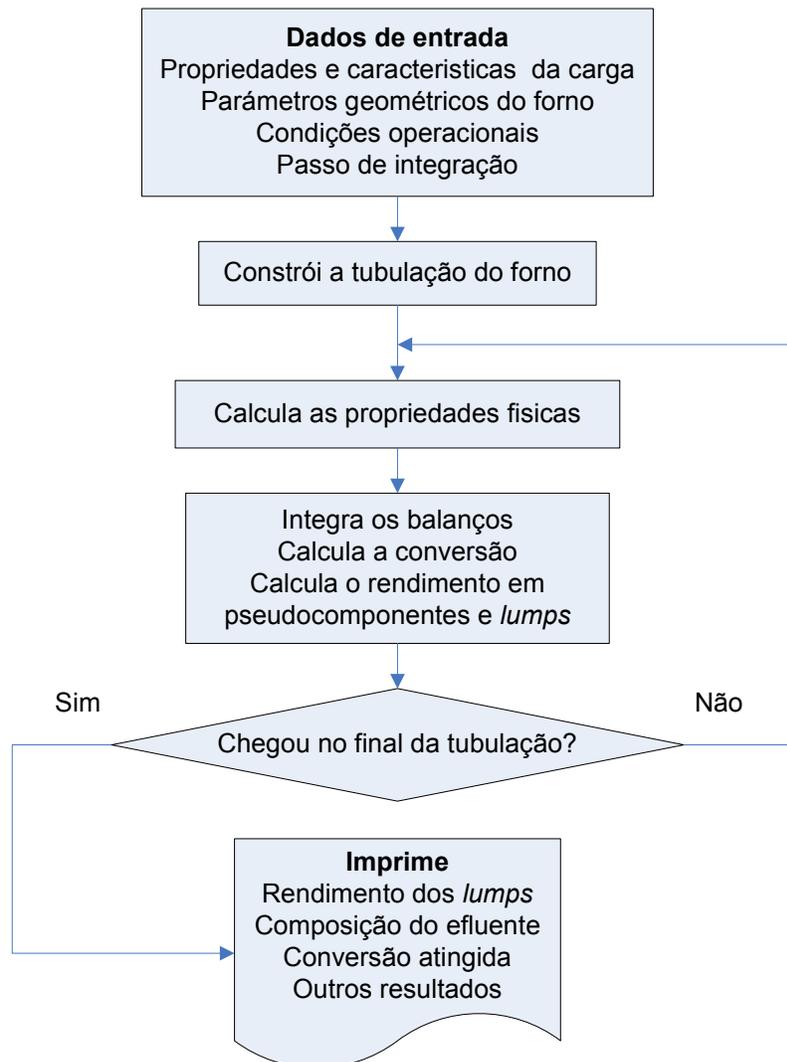


Figura 5.2 Diagrama de blocos, programa forno industrial.

A figura 5.2 descreve o funcionamento do programa forno industrial. O desenvolvimento completo do programa apresenta-se no seguinte inciso, em forma de artigo. O diagrama de blocos é apresentado com o objetivo de dar uma melhor compreensão ao leitor do funcionamento do programa.

5.2 DESENVOLVIMENTO

O desenvolvimento deste capítulo é apresentado a seguir, no artigo intitulado ***Modeling of Thermal Cracking Process for Kinetic Data Estimation and Industrial Plant Validation***, submetido no periódico ***Computers and Chemical Engineering***.

Modeling of Thermal Cracking Process for Kinetic Data Estimation and Industrial Plant Validation

Diaz Mateus Fabian A⁽¹⁾.; Wolf Maciel M.R⁽¹⁾., Sugaya M. F⁽²⁾, Maciel Filho R⁽¹⁾.

(1) Laboratory of Optimization, Design and Advanced Process Control (LOPCA), School of Chemical Engineering, State University of Campinas (UNICAMP)
Caixa Posta 6066, CEP 13081-970, Campinas-SP, Brazil , Fax 55-19-35213965
(2) Petrobras-Petróleo Brasileiro- Research Center-Ilha do Fundão, Rio de Janeiro , Brazil
maciel@feq.unicamp.br; fabian@feq.unicamp.br

Fuel fired furnaces in thermal cracking processes are used to provide the necessary heat to carry out the pyrolysis reactions that crack the heavy fractions into lighter and more valuable fractions. The mathematical modeling and the simulation of the mild pyrolysis of heavy oil in a cracking furnace reactor is developed in this work, aiming the estimation of kinetic parameters. Due to the high velocity of the fluid in the reactor tubes, velocity profiles are appropriately modeled as plug flow. As flow through the furnace tubes, the feed, initially liquid, reacts generating light fractions and gas; two parallel plug flows (vapor and liquid) are modeled and several correlations regarding two-phase flow in tubes are used for a more realistic approach to the industrial process. A pilot plant is simulated in order to find the kinetic constants; then, an industrial furnace is simulated and compared with industrial data. Coke deposition in the reactor tubes can be tested in order to analyze the process performance. The results are in good agreement with the industrial data.

1. Introduction

Processes that convert heavy oil fractions into lighter and more valuable products are, consequently, gaining interest. Nowadays, the current environmental concerns have resulted in more rigorous specifications for petroleum products, including fuel oils and thermal cracking are a suitable process to attend this especially when heavy oils are the feedstock.

Light petroleum products, middle distillates and other valuable products such as gasoline and lube oils are always on increasing demand. On the other hand, the demand for 'bottom of the barrel products' such as heavy oils and residua is decreasing. Therefore, maximizing of liquid products yield from various processes and valorization of residues is of immediate attention to refiners (Rana, Sámano, Ancheyta & Diaz, 2007).

There are several industrial processes that upgrade heavy residua; however, schemes that involve delayed coking and visbreaking plants show the best economics (Vartivarian & Andrawis, 2006). Delayed coking has been selected by many refiners as their preferred choice for bottom of the barrel upgrading, because of the process inherent flexibility to handle any type of residua. (Tokarska, 1996).

Delayed coking, visbreaking, HSC and some other thermal cracking processes use fuel fired furnaces to provide the necessary heat to crack the heavy residua into lighter fractions. The present work aims to model and to simulate a thermal cracking furnace reactor for processing heavy oils.

In order to find the kinetic constants, an isothermal experimental pilot plant is simulated. Kinetic constants are used to simulate the industrial furnace.

Typical configuration of a furnace is two radiant sections connected to a single convection zone (Figure 1). The radiant section tubes are arranged horizontally so as to line the side walls of the combustion chamber and the sloping roof. The convection tubes are positioned as a horizontal bank

of tubes above the combustion chamber. Tube connections are 'U' bends at one side and 'mule-ear' heads on the other.

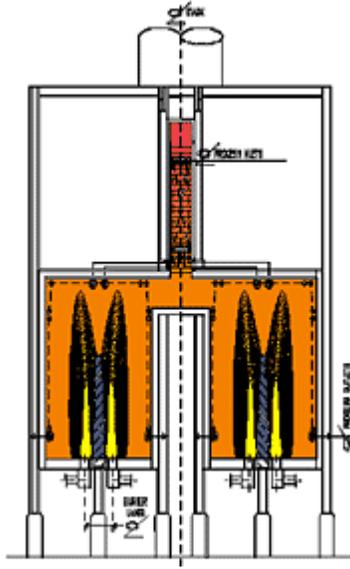


Figure 1: Typical configuration of a furnace, two radiant sections, one single convection zone

The mathematical model proposed in this work consists of two parallel plug flows (vapor and liquid) traveling at different speeds since vaporization takes place continuously as the feed walks through the furnace tubes. This two-phase scheme requires a series of calculations involving physical properties of the two phases. Two-phase flow is modeled, holdup is calculated since it directly affects pressure drop and heat transfer coefficients and several correlations for multi-phase flow in tubes are used, aiming to achieve a more realistic approach to the industrial process.

2. Mathematical model

2.1 Kinetics

Pyrolysis reactions are widely accepted as free-radical chain reactions; most of the models found in the literature are first order Arrhenius type kinetics for the thermal cracking of residual feedstocks.

Numerous lumped parameter models have been reported; Del Bianco et al. (1993) proposed a 4 lump kinetic model with coke and distillate as products and an intermediate mechanism in coke formation. In such work the distillate is not describe as separated lumps but the coke lump makes it suitable for modeling severe thermal cracking. More recently, Singh et al. (2005) proposed a five lump kinetic model for the thermal cracking of residual feedstock. Four products are calculated: gas, gasoline, Light gas oil and vacuum gas oil. This model is appropriate for mild thermal cracking modeling but does not contribute much when characterization of products is required.

The kinetic model proposed in this work is based on the work of Sugaya (1993). It consists of a 16-lump first order kinetic scheme that contains gases, naphtha, gas oil and residue. Including 10 gases and 14 cuts from 75°C to 550+ °C the model embraces 24 components.

$$\frac{dC_{feed}}{dt} = -KC_{feed} \quad (1)$$

$$C_{products} = I - C_{feed} \quad (2)$$

$$C_{feed} = C_{gas\ oil} + C_{residue} \quad (3)$$

$$C_{products} = C_{gases} + C_{naphtha} + C_{Diesel} \quad (4)$$

$$C_{gases} = C_{H_2} + C_{H_2S} + C_{C_1} + C_{C_2=} + C_{C_2} + C_{C_3=} + C_{C_3} + C_{C_4=} + C_{iC_4} + C_{nC_4} \quad (5)$$

$$C_{naphtha} = C_{C_5-75} + C_{75-125} + C_{125-150} + C_{150-185} + C_{185-204} \quad (6)$$

$$C_{Diesel} = C_{204-250} + C_{250-300} + C_{300-350} \quad (7)$$

$$C_{gas\ oil} = C_{350-400} + C_{400-450} + C_{450-475} + C_{475-500} + C_{500-550} \quad (8)$$

$$C_{residue} = C_{550+} \quad (9)$$

Table 1. Operating conditions and consolidated yields for eight pilot plant runs^a.

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

^a Compositions in wt.%, gases in mol%.

The kinetic parameters are determined from experimental data obtained from Bria and Filgueiras (1982) who looked at the thermal cracking of different vacuum residues (VR) in a pilot plant. Various crudes have been processed and for each of them an average of four runs at different temperatures has been reported. Operating conditions and consolidated yields are in Table 1. Properties of feeds are in Table 2.

2.2 Reactor Model

A one dimensional plug flow model is used to simulate the thermal cracking reactor. The equations are as follows:

Mass balance:

$$\frac{dC_{350}}{dx} = -\frac{KC_{350}A_T(h_L\rho_L + \rho_V h_V)}{G_T} \quad (10)$$

Energy balance:

$$(G_L C_{pL} + G_V C_{pV}) \frac{dT}{dx} = -A_T K C_{350} h_L \Delta H + \pi D U_{TP} (T_w - T) \quad (11)$$

Wall temperature:

$$K_T S \frac{dT_w}{dx} = \pi D U_{TP} (T - T_w) dx + Q D \pi dx \quad (12)$$

A momentum balance from Niaei et al. (2004) was tested to calculate pressure drop; however, due to the numerous pipe fittings in industrial furnaces, equation (13) showed better results:

$$P = \left(\frac{\Delta P}{\Delta X} \right) dx + \left(\frac{\Delta P}{\Delta X} \right)_{el} \quad (13)$$

Table 2. Properties of processed feeds.

	K_w	MW	API density
VR – 1	11.42	810	8.1
VR – 2	12.08	1242	16.4
VR – 3	11.52	930	8.46
VR – 4	11.32	1120	3.73

2.3 Properties calculation

Properties for the pure pseudo-components are calculated as recommended by Aladwani and Riazi (2005). Phase equilibrium calculations are based on the Soave-Redlich-Kwong (1972) equation of state. Convergence is achieved by using a modified Rachford-Rice (1952) procedure. Methods for physical properties are listed in Table 3.

Heat capacity of the liquid fraction is calculated using the API TDB (1997) procedure 7D2.2. Heat capacity of the vapor fraction is calculated using the API TDB (1997) procedure 7D4.2 and the Lee and Kesler (1975) equations to find out the dimensionless effect of pressure on isobaric and isochoric heat capacity.

Holdup is calculated using the methods recommended by Woldesemayat and Ghajar (2007). The flow regime cannot be accurately calculated and after extensive evaluation of several correlations the Dix one (Coddington & Macian, 2002) appears to show the best performance in all of the regimes. Awad and Muzychka (2005) correlation also showed an acceptable performance.

Heat transfer coefficients are calculated according to the state of the mixture. For the single phase Sieder and Tate (1936) method is used. For the two-phase flow, coefficients are calculated as recommended by Kim and Ghajar (2006).

Table 3. Methods for physical properties used in the model.

	Vapor phase	Liquid phase
Density	SRK	Spencer-Danner (1973) Hankinson-Thomson (1979)
Viscosity	Twu (1985) API TDB (1997) 11A4.2 Kendall-Monroe (1917)	API TDB (1997) 11B1.1 Stiel-Thodos (1961) Dean-Stiel (1965) Bromley-Wilke (1951)
Thermal conductivity	API TDB (1997) 12C1.1, 12B1.1, 12A2.1, 12A3.2	API TDB (1997) 12C1.1, 12B1.1, 12B2.1, 12A1.1

Pressure drop for the single phase is calculated using the Romeo, Royo, Monzon (2002) equation for friction factor. Pressure drop in two-phase flow is calculated with the method proposed by Olujic (1985) as recommended by Ferguson and Spedding (1995). In the case of vertical flow, the contribution of the static head to the pressure drop is calculated using equation (14). It is worthwhile mentioning that this static head is not totally recovered since vaporization takes place as flow proceeds downward through the furnace.

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta x}\right)_{el} = (h_L \rho_L + h_v \rho_v) X \sin \theta \quad (14)$$

Heat of reaction is calculated with the method described by Nelson (1969), equation (15)

$$\Delta H = \left[\sum C_i \Delta H_{comb}^0 \right]^{rea} - \left[\sum C_i \Delta H_{comb}^0 \right]^{prod} + \int_{T_{ref}}^T C_p^{prod} dT \quad (15)$$

where ΔH_{comb}^0 is calculated with the API TDB (1997) procedure 14A1.3.

3. Results and discussion

The pilot plant is modeled and simulated using the equations and methods described in sections 2.2 and 2.3. Since the pilot plant is isothermal, only the mass balance is integrated. The reactor coil is 2.3 m long with an internal diameter of 0.125 in.

Properties of the feed, operating conditions and final conversion are provided to the program. The pilot plant simulator uses a Newton – Raphson procedure to find out the kinetic constants minimizing an objective function based on the error between the calculated and measured conversion at the coil outlet.

Kinetic constants were correlated with temperature by an Arrhenius type equation:

$$\ln(k) = A - \frac{B}{T} \quad (16)$$

Figure 2 shows good linear fit for the kinetic constants calculated by the model.

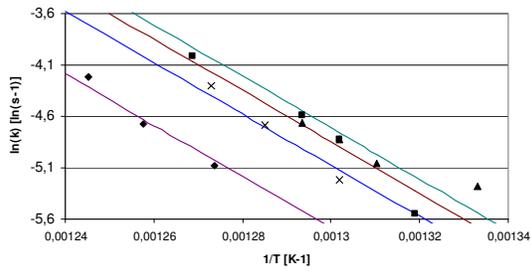


Figure 2: Kinetic constants for feeds: ■, VR – 1; ▲, VR – 2; x, VR – 3; ◆, VR – 4.

Composition at the outlet of the coil is also compared with the pilot plant data. Figures 3 and 4 depict the good agreement between the experimental data and the simulation results.

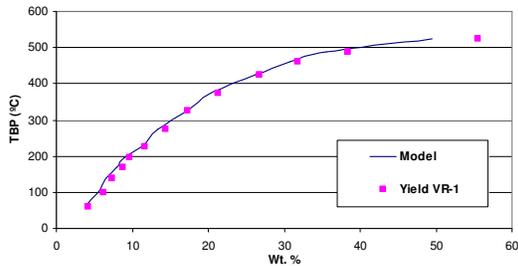


Figure 3: Accumulated yield for feed VR-1

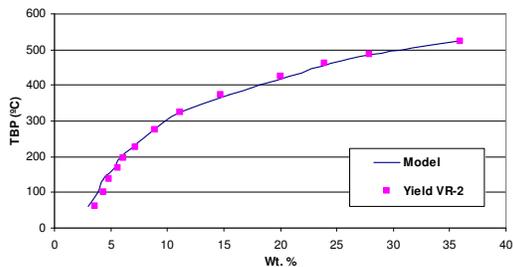


Figure 4: Accumulated yield for feed VR-2

The model accurately calculates the composition of the effluent of the cracking coil as seen on Figures 3 and 4. The composition of the light gases ($H_2 - C_4$) produced by the pyrolysis reactions is nearly independent of the feed and extent of conversion (Figure 5). Composition of gases is also characterized and correlated with different properties of the feed.

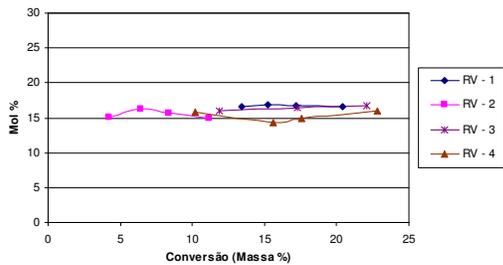


Figure 5: Composition of ethane in gases.

The proposed kinetic model correctly represents the thermal cracking of a heavy petroleum fraction and is used in this work to simulate an industrial furnace.

3.1 Model Validation for Industrial furnace

The model is evaluated and compared with data of an industrial furnace operated by Petrobrás (Brazil) at Presidente Bernardes refinery. The furnace (23 H-1) comprises two radiation chambers connected to a single convection zone. The feed is split into four passes per furnace. Tubes in the radiation boxes are located horizontally in two symmetric lines near the walls and are fired from the center.

Geometric parameters of the furnace 23 H-1 are summarized in table 4:

Table 4. Basic geometric parameters of the furnace 23 H-1.

Tube length	13.183 m
Internal diameter	3.314 in
External diameter	4 in
Tube pitch	0.207 m
Number of tubes	36
Fittings	U bends, mule ear heads

Properties and composition of the feed are summarized in tables 5 and 6:

Table 5. Properties of the feed

API density	7.9
CCR	20.1
Molecular weight	860
KUOP	11.51
Sulfur	5.21 wt. %

Table 6. Composition of the feed

Cut °C	Wt. %	SP. Gr.
400-450	0.41	0.9111
450-475	1.61	0.9260
475-500	2.56	0.9340
500-550	8.87	0.9433
550+	86.55	1.0191

Results of the model are evaluated with industrial data from the furnace 23 H-1.

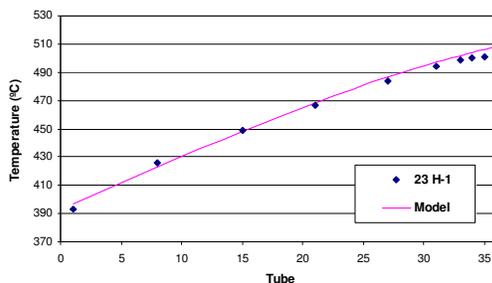


Figure 6: Fluid process temperature along the tubes of the furnace.

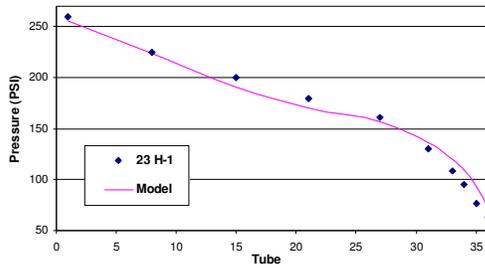


Figure 7: Pressure along the tubes of the furnace.

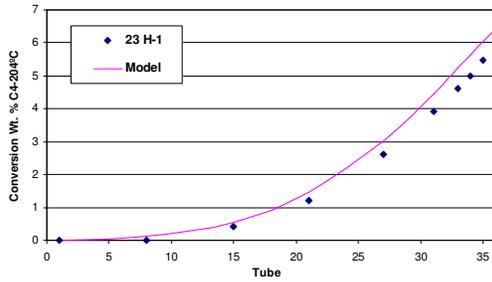


Figure 8: Conversion C4-204°C (Wt. %) along the tubes of the furnace.

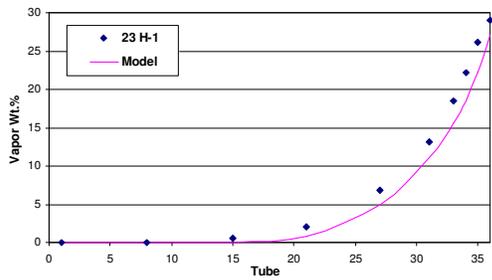


Figure 9: Vapor mass fraction along the tubes of the furnace.

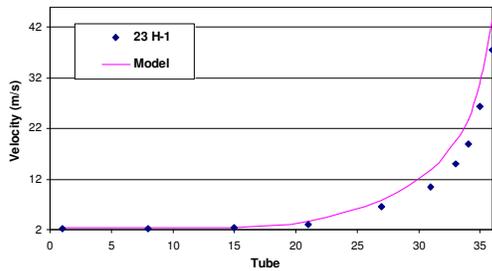


Figure 10: Mean velocity along the tubes of the furnace.

Figures 6-10 show good agreement between the model results and the data from the industrial furnace. Pressure drop increases as the feed reacts and generates more vapor; the model achieves to simulate this phenomena by calculating an accurate phase equilibrium. Small changes in the amount of gases can cause large variation in the bubble pressure, therefore a proper subroutine check the state of the mixture (subcooled or not) before the flash calculation routine. Figure 9 shows how the model achieves to predict the vaporization rates in the furnace tubes. Conversion C4-204°C (mass fraction of components between n-butane and cuts with boiling point 204°C) is properly predicted what confirms a good performance of the kinetic scheme (Figure 8). Figure 10 illustrates how the mean velocity of the phases severely increases at the final tubes of the furnace; the reason is the decrease in the liquid holdup. As the holdup decreases, the area of flow for the

liquid decreases too, resulting in more velocity of flow. Results of the simulation are summarized in Table 7:

Table 7. Simulation results and data from the industrial furnace 23 H-1.

	23 H – 1	Model
T. outlet (°C)	500	508.5
P. outlet (PSIA)	65	66.7
C. C4-204°C (Wt.%)	6.0	6.4
Duty (W/m ² K)	30000	27000

Main deviation between the model predictions and the furnace data is in the calculation of the duty. This is mainly due to a difference in the real and the predicted overall heat transfer coefficient. Although fouling resistances for both phases are calculated, the calculated coefficient appears to be “cleaner” than the real one. Furthermore, the model does not consider any heat losses.

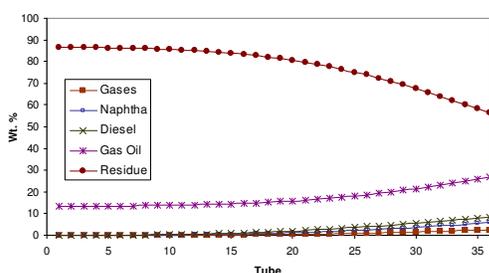


Figure 11: Profile of main product yields along the tubes of the furnace.

Figure 11 illustrates the main product yields over the length of the reactor furnace. Conversion tends to increase significantly at the last tubes of the furnace. As temperature rises at the last tubes, conversion increases exponentially with temperature (Figure 12). It is known that high temperatures can be replaced with longer residence times; however, the effect of temperature is superior on the conversion since the residence time decreases at the last tubes of the furnace due to an increase in velocity as seen on Figure 10.

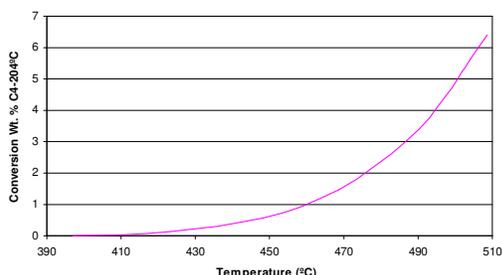


Figure 12: Effect of temperature on conversion.

Table 8 shows the total composition of the effluent of the furnace calculated by the model. Specific gravity, molecular weight and composition of liquid and vapor are also reported.

Table 8. Product yields, Sp.Gr., M. W. and composition of liquid and vapor.

Comp.	Wt. %	SPGR	M. W.	Wt. % Liquid	Wt. % Vapor
H2	0,0033	0,07	2,02	0,0000	0,0001
H2S	0,2595	0,7901	34,08	0,0001	0,0090
C1	0,3871	0,3	16,04	0,0001	0,0136
C2=	0,1248	0,37	28,05	0,0000	0,0044
C2	0,3935	0,3564	30,07	0,0001	0,0137
C3=	0,345	0,522	42,08	0,0001	0,0120
C3	0,438	0,5077	44,10	0,0001	0,0152
iC4	0,0411	0,5631	58,12	0,0000	0,0014
nC4	0,269	0,5844	58,12	0,0001	0,0093
C4=	0,28	0,6013	56,11	0,0001	0,0097
C5-75	0,7385	0,6818	81,78	0,0004	0,0251
75-125	1,7031	0,7328	101,02	0,0012	0,0573
125-150	0,8966	0,7615	120,73	0,0008	0,0298
150-185	1,3754	0,7848	137,90	0,0014	0,0451
185-204	1,1194	0,8085	154,17	0,0014	0,0362
204-250	2,2157	0,827	176,33	0,0033	0,0702
250-300	1,8984	0,8543	212,96	0,0037	0,0578
300-350	4,1387	0,8765	258,07	0,0107	0,1194
350-400	3,0892	0,8994	310,25	0,0104	0,0830
400-450	4,0982	0,9235	370,35	0,0232	0,0863
450-475	2,9435	0,9384	422,85	0,0216	0,0494
475-500	4,2819	0,946	462,34	0,0364	0,0591
500-550	12,3016	0,9544	529,20	0,1248	0,1185
550+	56,6583	1,0743	748,19	0,7600	0,0744

3.2 Coke deposition

Coke deposition in tubes can be tested in order to analyze the process performance. Coke deposition increases the pressure drop and diminishes the heat transfer from the heat sink to the process fluid. The layer of coke acts as a resistance to the heat transfer and modifies the overall heat transfer coefficient. Figures 13 – 18 illustrate the results of the simulation for two different cases:

Choked A: 0.5 mm of coke layer thickness.
 Choked B: 1 mm of coke layer thickness.

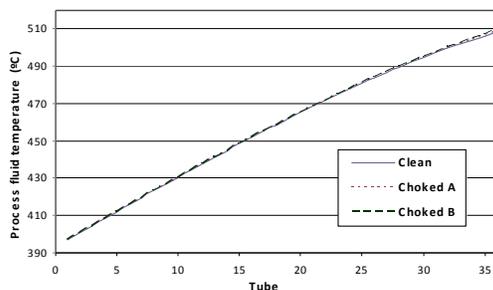


Figure 13: Process fluid temperature profile for the three cases

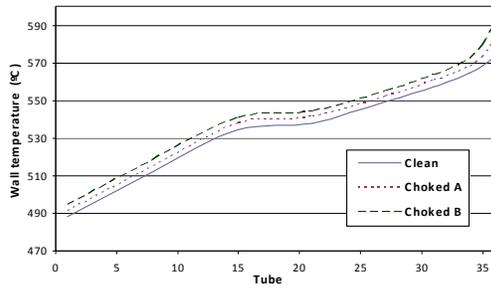


Figure 14: Wall temperature profile for the three cases.

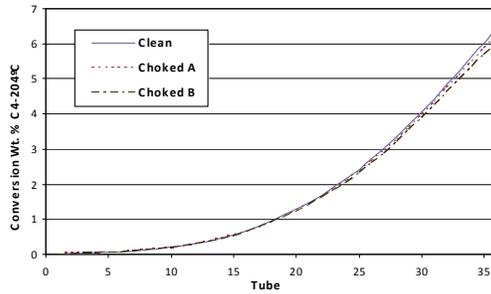


Figure 15: Conversion C4-204°C (Wt.%) for the three cases.

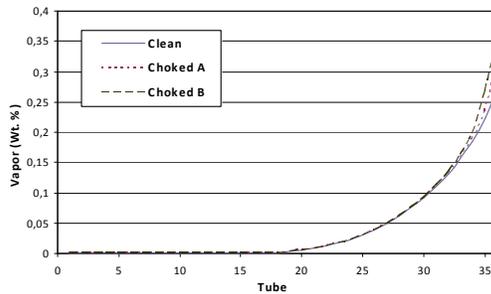


Figure 16: Vapor mass fraction for the three cases.

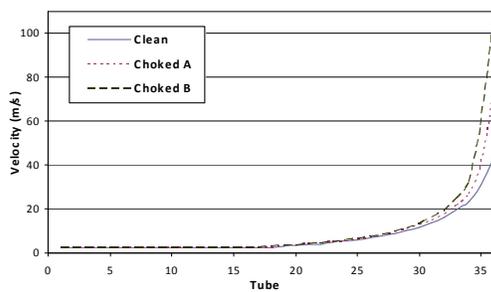


Figure 17: Mean velocity for the three cases

It is clearly seen on Figure 13 that coke deposition has practically no effect on process temperature; this behavior has also been verified by other researchers. (Maciel & Sugaya, 2001). However, wall temperature increases, which is obvious since coke deposition increases the resistance to the heat transferred (Figure 14). Because less heat is transfer from the heat sink to the fluid it is reflected in higher wall temperature.

Process temperature remains practically unaffected; nevertheless, conversion diminishes as can be seen on Figure 15. The reason is the lower residence time. The pressure drop increases due to the

lower internal diameter (Figure 18), lower pressure leads to a higher vapor fraction and, consequently, the velocity of the phases increases. (See Figures 16 and 17.)

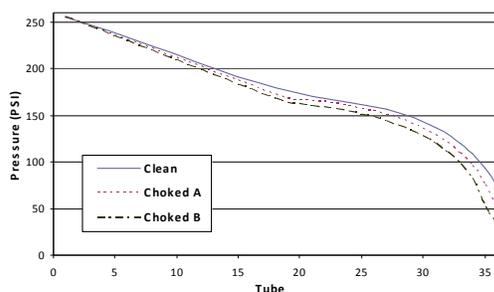


Figure 18: Pressure for the three cases.

The most significant effect of coke deposition on tubes in the process performance is due to the pressure drop. Pressure diminishes significantly mostly due to the coke deposition on pipe fittings. Choked mule ear heads can provide a pressure drop as many as 3 PSI when the vapor fraction is above 0.3 (wt. %). Pressure drop is the key parameter to quantify coke deposition since process temperature and final conversion show mild changes.

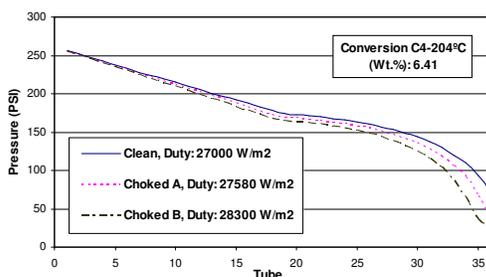


Figure 19: Changes in pressure and duty to reach the same final conversion for the three cases.

Figure 19 illustrate mild changes in duty to reach the same final conversion for the three cases: clean, choked A, choked B. As more coke is deposited on tubes, more duty is required. However, pressure drop increases significantly. From these observations can be concluded that a furnace campaign can be extended as long as the pressure drop allows a safe unit operation without sacrificing much conversion.

4. Conclusions

Results clearly show how the furnace reactor model developed in this work appropriately fits the furnace industrial data. Results of the simulation follow the same process behavior.

The main difference between the model predictions and the industrial data is in duty calculations. Overall heat transfer coefficients are calculated by the model on clean tubes and, consequently, the heat transferred from the heat sink to the process fluid is lower. Heat losses are not accounted by the model.

Pressure drop in the furnace reactor increases significantly as vapor fraction increases. Higher vapor fraction leads to higher velocity of the phases and, consequently, lower residence time. It is known that lower residence times mean lower conversion, however, the effect of the higher temperatures in the last tubes of the furnace is superior and the conversion also increases.

Coke deposition on tubes has practically no effect on the process fluid temperature, but increases the wall temperature since the heat transfer from the heat sink to the fluid diminishes. It is observed

some reduction in the conversion; the cause is the lower residence times. The lower pressure in the choked tubes leads to higher vapor fractions and, consequently, higher velocity of the phases.

The coke deposition on the tubes has a significant effect on the outlet pressure. Pressure falls significantly as vapor fraction increases, in turn; lower pressure leads to more vapor creating a combined effect.

It is clearly seen on the results that most of the reaction occurs on the last 10 tubes of the furnace. Also, the pressure drop increases dramatically on these last tubes. Design efforts to reduce the pressure loss should be directed to these sections, in particular by minimizing the number of pipe fittings.

This study reveals that changes in pressure drop result in mild changes in duty and conversion. This help to explain why no significant changes in product quality and yield are observed during a furnace campaign. Results allow concluding that a furnace campaign can be extended as long as the pressure drop allows a safe unit operation without sacrificing much conversion.

The computational tool developed in this work allows to study the behavior of the process for changes in different operation parameters. It is also a very useful tool to study the effect of design parameters on process performance.

Nomenclature	
A_T	Cross-sectional area, m^2
C_i	Mass fraction
C_p	Heat capacity, $KJ/Kg\ K$
C_{350}	Mass fraction, components with b.p. up to $350\ ^\circ C$
D	Diameter of the tube, m
G	Total mass flow, Kg/s
ΔH	Heat of reaction, KJ/Kg
h	Holdup
K	Reaction constant, $1/s$
K_T	Thermal conductivity of the tube, $W/m\ K$
Q	Heat flux, W/m^2
S	Cross-sectional tube area, m^2
T	Temperature, K
U	Overall heat transfer coefficient, $W/m^2\ K$
K_w	Characterization factor
MW	Molecular weight
P	Pressure, psi
$SPGR$	Specific gravity
X	Height, m
x	Distance, m
Subscripts	
Comb	Combustion
el	Elevation
L	Liquid phase

TP	Two phase
V	Vapor phase
W	Wall

References

Aladwani, H. A. & Riazi, M. R., Some guidelines for choosing a characterization method for petroleum fractions in process simulators. *Chem. Eng. Res. Des.* 83, p. 160-162, 2005.

API "Technical Data Book-Petroleum Refining", American Petroleum Institute, 6Th edition, 1997.

Awad, M. M. & Muzychka Y. S., Bounds on two phase flow. Part 2. Void fraction on circular pipes, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Nov., 2005.

Bria, M. & Filgueiras, R., Relatorio Diter 18, *Petrobras R & D Center*, 1982.

Bromley, L. A. & Wilke, C. R., Viscosity behavior of gases, *Ind. Eng. Chem.*, 43, p. 1641-1648, 1951.

Coddington, P. & Macian, R., A study of the performance of void fraction correlations used in the context of drift-flux two-phase flow models. *Nucl. Eng. Des.*, 149, p. 323-333, 2002.

Dean, D. E., & Stiel, L. I., The viscosity of nonpolar gas mixtures at moderate and high pressures. *AIChE J.*, 11, 526, 1965.

Del Bianco, A., Panariti, N., Anelli, M., Beltrame, P. L. & Carniti, P., Thermal cracking of petroleum residues. 1. Kinetic analysis of the reaction. *Fuel*, 72, p. 75-80, 1993.

Ferguson, M. E. & Spedding, P. L., Measurement and prediction of pressure drop in two-phase flow, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62, p. 262-278, 1995.

Hankinson, R. & Thomson, G., A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures. *AIChE J.* 25, 4, p. 653-663. 1979.

Kendall, J. & Monroe, K. P., The viscosity of liquids. 2. The viscosity composition curve for ideal liquid mixtures. *J. American Chemical Society*, 39, N. 9, 1917.

Kim, J. & Ghajar, A. J., A general heat transfer correlation for non-boiling gas-liquid flow with different flow patterns in horizontal pipes. *Int. J. Multiphase Flow*, 32, p. 447-465, 2006.

Lee, B. I., & Kesler, M. G., A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE J.*, 21, p. 510, 1975.

Maciel, R. & Sugaya, M. F., A computer aided tool for heavy oil thermal cracking process simulation, *Comp. Chem. Eng.* 25, p. 683-692, 2001.

Nelson, W. L., *Petroleum Refinery Engineering*. 4th Edition. McGraw Hill, New York. 1969.

Niaei, A., Towfighi, J., Sadrameli, S. M. & Karimzadeh, R., The combined simulation of heat transfer and pyrolysis reactions in industrial cracking furnaces. *Applied thermal engineering*, 24, p. 2251-2265, 2004.

Olujic, Z., Predicting two-phase-flow friction loss in horizontal pipes, *Chem. Eng.*, 92,13, p. 45-50, 1985.

- Rachford, H. H. & Rice, J. D., *Journal of Petroleum Technology*, 4, s.1, 19, s.2, 3. 1952.
- Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J. & Diaz, J. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86, p. 1216–1231, 2007.
- Romeo, E., Royo, C. & Monzón A., Improved explicit equations for estimation of the friction factor in rough and smooth pipes, *Chem. Eng. J.*, 86, p. 369-374, 2002.
- Sieder, E. N. & Tate, G. E., Heat transfer and pressure drop of liquids in tubes, *Ind. Eng. Chem. Vol 28. N. 12*, p 1429–1435, 1936.
- Singh, J., Kumar, M. M., Saxena, A. K. & Kumar, S., Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: A multi-lump kinetic model. *Chem. Eng. J.*, 108, p. 239-249, 2005.
- Soave, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical engineering Science*, 27. p. 1197, 1972.
- Spencer, C. F. & Danner, R. P., Prediction of Bubble-Point Density of Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 18, N. 2, p. 230, 1973.
- Stiel, L. I., & Thodos, G., The viscosity of nonpolar gases at normal pressures. *AIChE J.*, 7, p. 611–615, 1961.
- Sugaya, Marcos de Freitas. Kinetic and Modelling of Thermal Cracking of Residual Oil Fractions. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. 1993, M. Sc. Thesis.
- Tokarska, A. Investigations on the processing of oil vacuum residue and its mixtures with coal and coal tars: Part 1. Primary conversion of crude materials. *Fuel*, 75, p. 1094, 1996.
- Twu, C. H., Internally consistent correlation for predicting liquid viscosities of petroleum fractions. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 24, p. 1287-1293, 1985.
- Vartivarian, D. & Andrawis, H., Delayed coking schemes are most economical for heavy-oil upgrading. *Oil & Gas Journal*, 104, p. 52-56, 2006
- Woldesemayat, M. A. & Ghajar, A. J., Comparison of void fraction correlations for different flow patterns in horizontal and upward inclined pipes. *Int. J. Multiphase Flow*, 33, p. 347-370, 2007.

5.3 CONCLUSÕES

O modelo do forno industrial de craqueamento térmico proposto neste trabalho simula adequadamente os dados industriais. A simulação representa apropriadamente o comportamento do processo. A principal diferença nos cálculos apresenta-se no cálculo do calor fornecido pelo forno (*Duty*), mas o programa não considera perdas de calor. Além disso, o calor é uniformemente fornecido à tubulação. Isso ocasiona que o programa calcule um calor menor ao calor real utilizado pelo forno.

É claro que existe uma relação direta entre a quantidade de vapor, a conversão e a queda de pressão. A queda de pressão se incrementa notavelmente nos trechos finais da tubulação; o mesmo acontece com a fração de vapor e a conversão. Maior conversão gera mais vapor e conseqüentemente a queda de pressão aumenta. A maior parte da reação acontece nos dez tubos finais do forno. Assim, qualquer esforço para melhorar o desempenho do forno deveria ser direcionado para esta parte, especialmente tentando diminuir o número de acessórios ou acidentes.

A deposição de coque praticamente não tem efeito na temperatura do processo, mas a temperatura de parede aumenta já que a transferência de calor desde a fonte ao fluido diminui. A conversão diminui levemente, mas o principal efeito é observado no aumento da queda de pressão. Os resultados permitem concluir que o tempo de campanha do forno pode ser estendido enquanto a queda de pressão permita uma operação segura sem sacrificar muito a conversão.

Este estudo permite concluir que mudanças na queda de pressão resultam em leves mudanças no calor fornecido e na conversão. Os resultados explicam porque não são observadas variações significativas em qualidade e rendimento dos produtos durante uma campanha do forno.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O modelo computacional apresentado para o craqueamento térmico de frações pesadas de petróleo é uma ferramenta muito útil para o estudo do processo e a análise de variáveis de operação. Uma carga pode ser analisada com apenas alguns parâmetros básicos e com a composição das frações pesadas. No entanto, uma boa caracterização da carga gera melhores resultados na simulação.

O modelo da planta piloto reproduz bem o comportamento do processo e a cinética proposta calcula corretamente os rendimentos dos pseudocomponentes reportados na literatura. Ainda que alguns dados não estivessem totalmente disponíveis, a cinética das cargas analisadas apresentou comportamento de primeira ordem e pôde ser apropriadamente ajustada a uma equação tipo Arrhenius.

O modelo do forno industrial representa adequadamente o comportamento do processo. Os resultados são muito similares aos dados do processo e seguem sempre a mesma tendência. A temperatura do fluido, a conversão e a queda de pressão são muito bem simuladas o que indica que os métodos escolhidos para o cálculo das propriedades foram adequados.

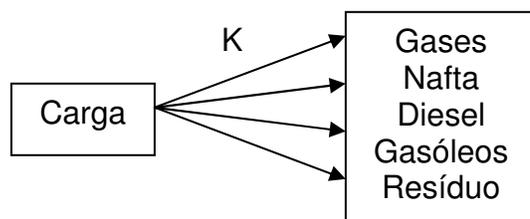
6.1 CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

6.1.1 Cinética da formação de coque

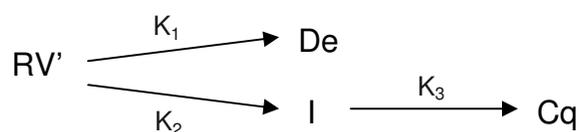
O passo a seguir na continuação deste trabalho é a criação de uma cinética de formação de coque. Foi concluído neste trabalho que a formação de pseudocomponentes leves pode ser simulada com uma cinética de primeira

ordem, mas outros trabalhos disponíveis na literatura, como o trabalho de Del Bianco (1993), mostram que a cinética da formação de coque é muito diferente da cinética da formação de pseudocomponentes. Uma cinética conjunta entre a cinética apresentada neste trabalho e a cinética de Del Bianco poderia funcionar:

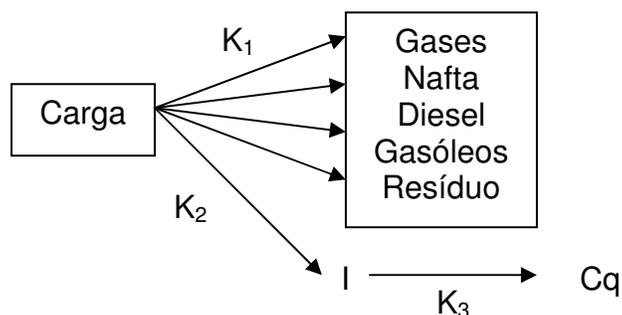
Este trabalho:



Del Bianco:



Cinética conjunta:



onde De é destiláveis, Cq é coque, I é o intermediário na reação na produção de coque e RV' é a fração de resíduo de vácuo não convertido no tempo t.

Para poder avaliar uma cinética como esta, é necessário realizar estudos experimentais onde a formação de coque seja medida. A deposição de coque na tubulação pode ser avaliada com várias equações disponíveis na literatura como a seguinte de Niaei (2004):

$$\frac{\partial C_q}{\partial t} = (D - 2t_c) \frac{\alpha r_c}{\rho_c} \quad (115)$$

6.1.2 Transferência de calor no forno

Uma simulação mais real da transferência de calor no forno requer utilizar o método de Hottel – Sarofim (1967) ou método das zonas. Neste método o forno é dividido em pequenas zonas nas quais a temperatura e as propriedades físicas são uniformes. A dificuldade do modelo depende do número e da geometria das zonas. Por exemplo, um forno circular poderia ser apropriadamente simulado com varias zonas cilíndricas de tal forma que a transferência de calor varia verticalmente. A simulação rigorosa de um forno retangular precisa de algumas zonas nas quais a transferência de calor varia bidimensionalmente.

Neste método também é necessário conhecer perfeitamente o padrão de flama; ou seja, a quantidade de energia liberada e a composição dos gases ao longo do forno. Na literatura poucos trabalhos têm sido reportados utilizando o método das zonas (Niaei, 2004; Detemmerman e Froment, 1998) e muito menos trabalhos têm sido reportados simulando o padrão de flama (Heynderickx, Oprins e Marin, 2001).

7. REFERÊNCIAS

Aladwani, H. A. & Riazi, M. R., Some guidelines for choosing a characterization method for petroleum fractions in process simulators. *Chem. Eng. Res. Des.* 83, p. 160-162, 2005.

API "Technical Data Book-Petroleum Refining", American Petroleum Institute, 6th edition, 1997.

Awad, M. M. & Muzychka Y. S., Bounds on two phase flow. Part 2. Void fraction on circular pipes, ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Nov., 2005.

Beattie, D.R.H. & Whalley, P.B., A simple two phase frictional pressure drop calculation method, *Int. J. Multiphase Flow*, 8 (1), p. 83–87, 1982.

Bria, M. & Filgueiras, R., Relatório Diter 18, *Petrobras R & D Center*, 1982.

Bromley, L. A. & Wilke, C. R. Viscosity behavior of gases, *Ind. Eng. Chem.*, 43 (7), p. 1641, 1951.

Bromley, L. A. & Wilke, C. R., Viscosity behavior of gases, *Ind. Eng. Chem.*, 43, p. 1641-1648, 1951.

Chato, J. C.; Newell, T. A.; Wilson, M. J.; Yashar, D. A.; Kopke, H. R. & Graham, D. M., An Investigation of Refrigerant Void Fraction in Horizontal, Microfin Tubes, *HVAC&R Research*, 7 (1), p. 67 – 82, 2001.

Coddington, P. & Macian, R., A study of the performance of void fraction correlations used in the context of drift-flux two-phase flow models. *Nucl. Eng. Des.*, 149, p. 323-333, 2002.

Dean, D. E., & Stiel, L. I., The viscosity of nonpolar gas mixtures at moderate and high pressures. *AIChE J.*, 11, 526, 1965.

Del Bianco, A., Panariti, N., Anelli, M., Beltrame, P. L. & Carniti, P., Thermal cracking of petroleum residues. 1. Kinetic analysis of the reaction. *Fuel*, 72, p. 75-80, 1993.

Dente, M., Bozzanoand, G. & Bussani, G. A comprehensive program for visbreaking simulation: product amounts and their properties prediction, *Comp. & Chem. Eng.* 21 (10), p. 1125-1134, 1997.

Detemmerman, T. & Froment, F., Three dimensional coupled simulation of furnaces and reactor tubes for the thermal cracking of hydrocarbons. *Revue de l'institut français du pétrole*, 53 (2), p. 181 – 194, 1998.

Di Carlo, S. & Janis, B. Composition and visbreakability of petroleum residues, *Chem. Eng. Sci.* 47 (9–11) p. 2695–2700, 1992.

Ferguson, M. E. & Spedding, P. L., Measurement and prediction of pressure drop in two-phase flow, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 62, p. 262-278, 1995.

H. C., Hottel & A. F. Sarofim, *Radiative Heat Transfer*, Mc Graw-Hill, New York, 1967.

Hall, K. R. & Yarborough, L., New simple correlation for predicting critical volume, *Chemical engineering*, 78 (25), p. 76 – 77, 1971.

Hankinson, R. & Thomson, G., A new correlation for saturated densities of liquids and their mixtures. *AIChE J.* 25, 4, p. 653–663. 1979.

Heynderickx, G. J., Oprins, A. J. & Marin, G. B., Three-Dimensional Flow Patterns in Cracking Furnaces with Long-Flame Burners, *AIChE*, 47 (2), p. 388 – 400, 2001.

Hughmark, G.A., Holdup in gas liquid flow. *Chem. Eng. Progr.* 58, p. 62–65, 1962.

Kendall, J. & Monroe, K. P., The viscosity of liquids. 2. The viscosity composition curve for ideal liquid mixtures. *J. American Chemical Society*, 39, N. 9, 1917.

Kim, J. & Ghajar, A. J., A general heat transfer correlation for non-boiling gas-liquid flow with different flow patterns in horizontal pipes. *Int. J. Multiphase Flow*, 32, p. 447–465, 2006.

Köseoglu, R. O., Philips, C. R. Kinetic models for the non-catalytic hydrocracking of Athabasca bitumen. *Fuel*, 67 (9), p. 906 – 915, 1988b.

Kossiakoff, Alexander & Rice, F. O., Thermal Decomposition of Hydrocarbons, Resonance Stabilization and Isomerization of Free Radicals. *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 65, p. 590, 1943.

Le Page, J. F., Chatila, S. G. & Davidson, M. Resid and heavy oil processing. Editions Technip, 1992.

Lee, B. I., & Kesler, M. G., A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. . *AIChE J.*, 21, p. 510, 1975.

Lee, B. I., & Kesler, M. G., Improve prediction of enthalpy of fractions, *Hydrocarbon processing*, 3, p. 153 – 158, 1976.

Maciel, R. & Sugaya, M. F., A computer aided tool for heavy oil thermal cracking process simulation, *Comp. Chem. Eng.* 25, p. 683-692, 2001.

Martinez, M.T., Benito, A.M. & Callejas, M.A., Thermal cracking of coal residues: kinetics of asphaltene decomposition, *Fuel* 6 (9), p. 871–877, 1997.

Mendonça Filho, L.G., Modelagem e simulação de reator trifásico aplicado a óleos pesados com reações de hidrocraqueamento térmico e catalítico, demetalização e

deposição de coque na Mistura e no Catalisador. Tese de Mestrado. UNICAMP, Campinas — SP, Brasil. 1998.

Murray R. Gray, *Upgrading petroleum residues and heavy oils*. Marcel Dekker Inc., 1994.

Nelson, W. L., *Petroleum Refinery Engineering*. 4th Edition. McGraw Hill, New York. 1969.

Niaei, A., Towfighi, J., Sadrameli, S. M. & Karimzadeh, R., The combined simulation of heat transfer and pyrolysis reactions in industrial cracking furnaces. *Applied thermal engineering*, 24, p. 2251-2265, 2004.

Olujic, Z., Predicting two-phase-flow friction loss in horizontal pipes, *Chem. Eng.*, 92,13, p. 45-50, 1985.

Rachford, H. H. & Rice, J. D., *Journal of Petroleum Technology*, 4, s.1, 19, s.2, 3. 1952.

Rana, M. S., Sámano, V., Ancheyta, J. & Diaz, J. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, 86, p. 1216–1231, 2007.

Riazi, M. R. & Daubert, T. E., Characterization Parameters for Petroleum Fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, p. 755-759, 1987.

Riazi, M. R. & Daubert, T. E., Prediction of Molecular-Type Analysis of Petroleum Fractions and Coal Liquids, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 25, p. 1009-1015, 1986.

Riazi, M. R. & Daubert, T. E., Simplify property prediction, *Hydrocarbon processing*, 3, p. 115 – 116, 1980.

Romeo, E., Royo, C. & Monzón A., Improved explicit equations for estimation of the friction factor in rough and smooth pipes, *Chem. Eng. J.*, 86, p. 369-374, 2002.

Rouhani, S.Z., Axelsson, E., Calculation of void volume fraction in the sub cooled and quality boiling regions. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 13, p. 383–393. 1970.

Sieder, E. N. & Tate, G. E., Heat transfer and pressure drop of liquids in tubes, *Ind. Eng. Chem.* Vol 28. N. 12, p 1429–1435, 1936.

Singh, J., Kumar, M. M., Saxena, A. K. & Kumar, S., Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: A multi-lump kinetic model. *Chem. Eng. J.*, 108, p. 239-249, 2005.

Soave, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical engineering Science*, 27. p. 1197, 1972.

Souza. Matos, Guirardello, Nunhez. Predicting coke formation inside tubes of petrochemical fired heaters using a fast CFD formulation. *Journal of petroleum science and engineering*, 51, p. 138 – 148, 2006.

Speight, James G. The chemistry and technology of petroleum. Marcel Dekker Inc., 1999.

Spencer, C. F. & Danner, R. P., Prediction of Bubble-Point Density of Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 18, N. 2, p. 230, 1973.

Stiel, L. I., & Thodos, G., The viscosity of nonpolar gases at normal pressures. *AIChE J.*, 7, p. 611–615, 1961.

Sugaya, Marcos de Freitas. Cinética e modelagem do craqueamento térmico de frações residuais de petróleo. Universidade estadual de Campinas, UNICAMP. 1993, M. Sc. Thesis.

Takatsuka, T., Wata, Y., Hirohama, S., Fukui, Y., *J. Chem. Eng. Jpn.* 22 (3), p. 289– 303, 1989.

Tokarska, A. Investigations on the processing of oil vacuum residue and its mixtures with coal and coal tars: Part 1. Primary conversion of crude materials. *Fuel*, 75, p. 1094, 1996.

Truelove, J. S., *Heat Exchanger Design Handbook, Process Heaters and Boilers*. Hemisphere Pub. Corp., 1983.

Twu, C. H., An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids, *Fluid phase equilibria*, 16 (2), p. 137 – 150, 1984.

Twu, C. H., Internally consistent correlation for predicting liquid viscosities of petroleum fractions. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 24, p. 1287-1293, 1985.

Vartivarian, D. & Andrawis, H., Delayed coking schemes are most economical for heavy-oil upgrading. *Oil & Gas Journal*, 104, p. 52-56, 2006.

Wang, J., Anthony, E., A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes, *Chemical Engineering Science*, 58, p. 157 – 162, 2003.

Woldesemayat, M. A. & Ghajar, A. J., Comparison of void fraction correlations for different flow patterns in horizontal and upward inclined pipes. *Int. J. Multiphase Flow*, 33, p. 347-370, 2007.

Yasar, M., Trauth, D.M. & Klein, M.T., Asphaltene and resid pyrolysis. Part 2. The effect of reaction environment on pathways and selectivities, *Energy Fuels* 15, p. 504–509, 2001.

Yoon, P., & Thodos, G., Viscosity of Nonpolar Gaseous Mixtures at Normal Pressures, *AIChE J.*, 16 (2), p. 300, 1970.

8. ANEXOS

8.1 EQUAÇÕES E MÉTODOS DISPONÍVEIS NOS PROGRAMAS

As equações de propriedades físicas apresentadas neste Anexo são próprias de hidrocarbonetos e frações de petróleo; seu uso em outras substâncias deve ser feito com cuidado. T em graus Rankine, P em psia, a menos que seja indicada outra unidade. SPGR, gravidade específica 60/60.

8.1.1 Peso molecular e temperatura de ebulição normal

A temperatura de ebulição é encontrada com as seguintes equações que são explícitas no peso molecular (PM). Como na maioria dos casos a temperatura de ebulição (Tb) não pode ser isolada, no programa foi usado um procedimento de busca (*Interval halving*) para encontrar a temperatura.

8.1.1.1 Riazi – Daubert (1986)

Para $T_b \leq 650^\circ\text{F}$

$$PM = 981.62 (T_b^{1.2732}) (SPGR^{7.4615}) \exp [-1.135E - 3 T_b - 11.869 SPGR + 2.509E - 3 T_b SPGR] \quad (116)$$

Para $T_b > 650^\circ\text{F}$

$$PM = 9.35E12 (T_b^{-3.21}) (SPGR^{6.03}) \exp [0.00522 T_b - 7.262 SPGR - 3.476E - 4 T_b SPGR] \quad (117)$$

8.1.1.2 Riazi – Daubert (1980)

$$PM = 4.5673E-5 (T_b^{2.1962}) (SPGR^{1.0164}) \quad (118)$$

8.1.1.3 Twu (1984)

Ponto de partida

$$MW^0 = Tb / (10.44 - 0.0052Tb) \quad (119)$$

$$\theta = \ln MW^0 \quad (120)$$

Com o ponto de partida encontra MW^0 com um procedimento de busca

$$Tb = \exp(5.71419 + 2.71579\theta - 0.286590\theta^2 - 39.8544/\theta - 0.122488/\theta^2) - 24.7522\theta + 35.3155\theta^2 \quad (121)$$

$$Tc^0 = Tb \left(\frac{0.533272 + 0.191017 E - 3Tb + 0.779681 E - 7Tb^2}{-0.284376 E - 10Tb^3 + 0.959468 E28/Tb^{13}} \right)^{-1} \quad (122)$$

$$\alpha = 1 - Tb/Tc^0 \quad (123)$$

$$SG^0 = 0.843593 - 0.128624 \alpha - 3.36159 \alpha^3 - 13749.5 \alpha^{12} \quad (124)$$

$$\Delta SG_M = \exp[5(SG^0 - SPGR)] - 1 \quad (125)$$

$$|x| = |0.0123420 - 0.328086 / Tb^{0.5}| \quad (126)$$

$$f_M = \Delta SG_M [|x| + (-0.0175691 + 0.193168 / Tb^{0.5}) \Delta SG_M] \quad (127)$$

$$\ln MW = \ln MW^0 [(1 + 2f_M)/1 - 2f_M]^2 \quad (128)$$

8.1.1.4 API (1997) – Procedure 2B2.1

$$PM = 20.486 (Tb^{1.26007}) (SPGR^{4.98308}) \exp [1.165E - 4 Tb - 7.78712 SPGR + 1.1582E - 3 Tb SPGR] \quad (129)$$

8.1.2 Temperatura crítica e pressão crítica

8.1.2.1 Riazi – Daubert (1987)

$$Tc = 10.6443 (Tb^{0.81067}) (SPGR^{0.53691}) \exp [-5.1747E - 4 Tb - 0.54444 SPGR + 3.5995E - 4 Tb SPGR] \quad (130)$$

$$Pc = 6.162E 6 (Tb^{-0.4844}) (SPGR^{4.0846}) \exp [-4.725E-3 Tb - 4.8014 SPGR + 3.1939E - 3 Tb SPGR] \quad (131)$$

8.1.2.2 Twu (1984)

$$Tc^0 = Tb \left(\frac{0.533272 + 0.191017 E - 3Tb + 0.779681 E - 7Tb^2}{-0.284376 E - 10Tb^3 + 0.959468 E28/Tb^{13}} \right)^{-1} \quad (132)$$

$$\alpha = 1 - Tb/Tc^0 \quad (133)$$

$$SG^0 = 0.843593 - 0.128624 \alpha - 3.36159 \alpha^3 - 13749.5 \alpha^{12} \quad (134)$$

$$\Delta SG_T = \exp [5 (SG^0 - SPGR)] - 1 \quad (135)$$

$$f_T = \Delta SG_T \left[-0.362456 / Tb^{0.5} + (0.0398285 - 0.948125 / Tb^{0.5}) \Delta SG_T \right] \quad (136)$$

$$Tc = Tc^0 [(1 + 2f_T) / (1 - 2f_T)]^2 \quad (137)$$

$$Vc^0 = [1 - (0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.70\alpha^{14})]^{-8} \quad (138)$$

$$Pc^0 = (3.83354 + 1.19629\alpha^{0.5} + 34.8888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4)^2 \quad (139)$$

$$\Delta SG_V = \exp [4 (SG^{0^2} - SPGR^2)] - 1 \quad (140)$$

$$f_V = \Delta SG_V \left[0.466590 / Tb^{0.5} + (-0.182421 + 3.01721 / Tb^{0.5}) \Delta SG_V \right] \quad (141)$$

$$Vc = Vc^0 [(1 + 2f_V) / (1 - 2f_V)]^2 \quad (142)$$

$$\Delta SG_P = \exp [0.5 (SG^0 - SPGR)] - 1 \quad (143)$$

$$f_P = \Delta SG_P \left[\frac{(2.53262 - 46.1955 / Tb^{0.5} - 0.00127885 Tb)}{(-11.4277 + 252.140 / Tb^{0.5} + 0.00230535 Tb)} \Delta SG_P \right] \quad (144)$$

$$Pc = Pc^0 (Tc/Tc^0) (Vc^0/Vc) [(1 + 2f_P) / (1 - 2f_P)]^2 \quad (145)$$

8.1.2.3 Lee - Kesler (1976)

$$Tc = 341.7 + 811.0 SPGR + Tb [0.4244 + 0.1174 SPGR] +$$

$$[0.4669 - 3.2623 SPGR] 10^5 / Tb \quad (146)$$

$$\begin{aligned} \ln Pc = & 8.3634 - 0.0566 / SPGR - (0.24244 + 2.2898 / SPGR + 0.11857 / SPGR^2) \\ & 10^{-3} Tb + (1.4685 + 3.648 / SPGR + 0.47227 / SPGR^2) 10^{-7} Tb^2 - (0.42019 + \\ & 1.6977 / SPGR^2) 10^{-10} Tb^3 \end{aligned} \quad (147)$$

8.1.3 Volume crítico

8.1.3.1 Riazi – Daubert (1987)

$$\begin{aligned} Vc = & 6.233E - 4 (Tb^{0.7506}) (SPGR^{-1.2028}) \exp [-1.4679E - 3 Tb - 0.26404 SPGR \\ & + 1.095E - 3 Tb SPGR] \end{aligned} \quad (148)$$

$$Vc = [\text{ft}^3/\text{lb}]$$

8.1.3.2 Twu (1984)

$$Tc^0 = Tb \left(\frac{0.533272 + 0.191017 E - 3Tb + 0.779681 E - 7Tb^2}{-0.284376 E - 10Tb^3 + 0.959468 E28/Tb^{13}} \right)^{-1} \quad (149)$$

$$\alpha = 1 - Tb/Tc^0 \quad (150)$$

$$SG^0 = 0.843593 - 0.128624 \alpha - 3.36159 \alpha^3 - 13749.5 \alpha^{12} \quad (151)$$

$$Vc^0 = [1 - (0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.70\alpha^{14})]^{-8} \quad (152)$$

$$\Delta SG_V = \exp [4 (SG^{02} - SPGR^2)] - 1 \quad (153)$$

$$f_V = \Delta SG_V [0.466590 / Tb^{0.5} + (-0.182421 + 3.01721 / Tb^{0.5}) \Delta SG_V] \quad (154)$$

$$Vc = Vc^0 [(1 + 2f_V) / (1 - 2f_V)]^2 \quad (155)$$

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

8.1.3.3 Moura (1992)

$$\begin{aligned} Vc = & 2.8009E - 7 (Tb^{2.52916}) (SPGR^{-1.7738}) \exp [-1.4933E - 4 Tb \\ & + 5.6985E - 2 SPGR - 1.2416E - 5 Tb SPGR] \end{aligned} \quad (156)$$

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

8.1.3.4 Hall – Yarborough (1971)

$$V_c = 0.025 \left[\frac{PM}{SPGR^{0.69}} \right]^{1.15} \quad (157)$$

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

8.1.4 Fator acêntrico

8.1.4.1 Kesler – Lee (1976)

Para $T_{br} > 0.8$

$$w = -7.904 + 0.1352 K_{UOP} - 0.007465 K_{UOP}^2 + 8.359 T_{br} + \frac{1.408 - 0.01063 K_{UOP}}{T_{br}} \quad (158)$$

Para $T_{br} \leq 0.8$

$$w = \frac{\ln Pr - 5.92714 + 6.09648/T_{br} + 1.28862 \ln T_{br} - 0.169347 T_{br}^6}{15.2518 - 15.6875/T_{br} - 13.4721 \ln T_{br} + 0.43577 T_{br}^6} \quad (159)$$

$$Pr = 14.7/P_c$$

8.1.5 Equilíbrio de fases

8.1.5.1 Soave (1972)

Foram empregadas as regras de misturas clássicas para o cálculo dos coeficientes de fugacidade.

$$A_i = 0.42747 \alpha_i \frac{P_{ri}}{T_{ri}^2} \quad (160)$$

$$B_i = 0.08664 \frac{P_{ri}}{T_{ri}} \quad (161)$$

$$\alpha_i = [1 + m_i(1 - T_{ri}^{0.5})]^2 \quad (162)$$

$$m_i = 0.48 + 1.574W_i - 0.176W_i^2 \quad (163)$$

$$A = \sum_i \sum_j Y_i Y_j (1 - K_{ij}) (A_i A_j)^{0.5} \quad (164)$$

$$B = \sum_i Y_i B_i \quad (165)$$

$$Z^3 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (166)$$

$$\ln \phi_i = (Z - 1) \frac{B_i}{B} - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left(2 \frac{A_i^{0.5}}{A^{0.5}} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(\frac{Z + B}{Z} \right) \quad (167)$$

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i} = \frac{\phi_{iL}}{\phi_{iV}} \quad (168)$$

A convergência do cálculo é obtida com um procedimento Newton-Raphson com a equação de Rachford – Rice (1952)

$$f_n = \sum_i^n y^i - \sum_i^n x^i = \sum_i^n \frac{(K_i - 1)Z_i}{(K_i - 1)\beta_n + 1} \quad (169)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_n = - \sum_i^n \frac{1}{Z_i} \left[\frac{(K_i - 1)Z_i}{(K_i - 1)\beta_n + 1} \right]^2 \quad (170)$$

$$\beta_{n+1} = \beta_n - \frac{f_n}{\left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_n} \quad (171)$$

8.1.6 Densidade de misturas líquidas

8.1.6.1 Hankinson – Thomson (1979)

$$V_{cm} = 0.25 \left[\sum_i x_i V_i^* + 3 \left(\sum_i x_i V_i^{*2/3} \right) \left(\sum_i x_i V_i^{*1/3} \right) \right] \quad (172)$$

$$T_{cm} = \frac{\left[\sum_i x_i (V_{c_i} T_{c_i})^{0.5} \right]^2}{V_{cm}} \quad (173)$$

$$V^{(0)} = 1 + a(1 - Tr)^{1/3} + b(1 - Tr)^{2/3} + c(1 - Tr) + d(1 - Tr)^{4/3} \quad (174)$$

$$V^{(\delta)} = \frac{e + fTr + gTr^2 + hTr^3}{Tr - 1.00001} \quad (175)$$

$$\frac{1}{\rho} = V^* V^{(0)} (1 - wV^{(\delta)}) \quad (176)$$

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

$$a = -1.52816$$

$$b = 1.43907$$

$$c = -0.81446$$

$$d = 0.190454$$

$$e = -0.296123$$

$$f = 0.386914$$

$$g = -0.0427258$$

$$h = -0.0480645$$

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

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

8.1.6.2 Spencer – Danner (1973)

Encontra Z_{RAi} com a seguinte equação:

$$\frac{1}{\rho} = \left(\frac{RTc}{Pc} \right) Z_{RA}^{[1+(1-Tr)^{2/7}]} \quad (177)$$

$$Z_{RA_m} = \sum_{i=1}^n x_i Z_{RA_i} \quad (178)$$

$$k_{ij} = 1 - \left[\frac{\sqrt{Vc_i^{1/3} Vc_j^{1/3}}}{(Vc_i^{1/3} + Vc_j^{1/3})/2} \right]^3 \quad (179)$$

$$Tc_{ij} = \sqrt{Tc_i Tc_j} (1 - k_{ij}) \quad (180)$$

$$\phi_i = \frac{x_i Vc_j}{\sum_{j=1}^n x_j Vc_j} \quad (181)$$

$$T_{mc} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \phi_i \phi_j Tc_{ij} \quad (182)$$

$$Tr = T/T_{mc} \quad (183)$$

$$\frac{1}{\rho} = R \left(\sum_{i=1}^n x_i \frac{Tc_i}{Pc_i} \right) Z_{RA_m}^{[1+(1-Tr)^{2/7}]} \quad (184)$$

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

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

8.1.7 Viscosidade de gases puros

8.1.7.1 Stiel – Thodos (1961)

- Para hidrocarbonetos:

Para $Tr \leq 1.5$

$$N = 3.4 E - 4 Tr^{0.94} \quad (185)$$

Para $Tr > 1.5$

$$N = 1.778 E - 4 (4.58 Tr - 1.67)^{0.625} \quad (186)$$

- Para hidrogênio

Para $Tr \leq 1.5$

$$\mu = 3.7 E - 5 T^{0.94} \quad (187)$$

Para $Tr > 1.5$

$$\mu = 9.071 E - 4 (7.639 E - 2 T - 1.67)^{0.625} \quad (188)$$

$$\xi = 5.4403 \frac{T_C^{1/6}}{PM^{0.5} PC^{2/3}} \quad (189)$$

$$\mu = N / \xi \quad (191)$$

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

8.1.7.2 API (1997) Procedure 11B1.1

$$\mu = \frac{1000 AT^B}{1 + C/T + D/T^2} \quad (192)$$

A, B, C, D = Coeficientes de correlação, próprios para cada substância.

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

8.1.8 Viscosidade de frações gasosas

8.1.8.1 Stiel – Thodos (1961)

- Para hidrocarbonetos:

Para $Tr \leq 1.5$

$$N = 3.4 E - 4 Tr^{0.94} \quad (193)$$

Para $Tr > 1.5$

$$N = 1.778 E - 4 (4.58 Tr - 1.67)^{0.625} \quad (194)$$

- Para hidrogênio

Para $Tr \leq 1.5$

$$\mu = 3.7 E - 5 T^{0.94} \quad (195)$$

Para $Tr > 1.5$

$$\mu = 9.071 E - 4 (7.639 E - 2 T - 1.67)^{0.625} \quad (195)$$

$$\xi = 5.4403 \frac{T_C^{1/6}}{PM^{0.5} PC^{2/3}} \quad (196)$$

$$\mu = N / \xi \quad (197)$$

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

8.1.8.2 Dean – Stiel (1965)

$$\xi = 5.4403 \frac{T_C^{1/6}}{PM^{0.5} PC^{2/3}} \quad (198)$$

Para $Tr \leq 1.5$

$$\mu = 34.0 E - 5 \left(\frac{Tr^{8/9}}{\xi} \right) \quad (199)$$

Para $Tr > 1.5$

$$\mu = 166.8 E - 5 \frac{(0.1338 Tr - 0.0932)^{5/9}}{\xi} \quad (200)$$

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

8.1.8.3 Yoon – Thodos (1970)

$$\xi = 5.4403 \frac{T_C^{1/6}}{PM^{0.5} PC^{2/3}} \quad (201)$$

$$\mu = \frac{4.61 E - 4 Tr^{0.618} - 2.04 E - 4 e^{-0.449 Tr} + 1.94 E - 4 e^{-4.058 Tr} + 1 E - 5}{\xi} \quad (202)$$

Para hidrogênio

$$\mu = \frac{5.257 E - 4 Tr^{0.656} - 1.89 E - 4 e^{-1.144 Tr} + 1.79 E - 4 e^{-5.182 Tr} + 1 E - 5}{\xi} \quad (203)$$

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

8.1.9 Viscosidade de frações líquidas

8.1.9.1 Twu (1985)

$$Tc^0 = Tb \left(\frac{0.533272 + 0.191017 E - 3Tb + 0.779681 E - 7Tb^2}{-0.284376 E - 10Tb^3 + 0.959468 E28/Tb^{13}} \right)^{-1} \quad (204)$$

$$\alpha = 1 - Tb/Tc^0 \quad (205)$$

$$SG^0 = 0.843593 - 0.128624 \alpha - 3.36159 \alpha^3 - 13749.5 \alpha^{12} \quad (206)$$

$$\ln(v_2^o + 1.5) = 4.73227 - 27.0975\alpha + 49.4491\alpha^2 - 50.4706\alpha^4 \quad (207)$$

$$\ln(v_1^o) = 0.801621 + 1.37179 \ln(v_2^o) \quad (208)$$

$$\Delta SG = SPGR - SG^0 \quad (209)$$

- Viscosidade a 210 °F

$$|x| = |1.99873 - 56.7394/Tb^{0.5}| \quad (210)$$

$$f_2 = |x| \Delta SG - 21.1141 \Delta SG^2 / Tb^{0.5} \quad (211)$$

$$\ln(v_2 + 450/Tb) = \ln(v_2^o + 450/Tb) \left(\frac{1 + 2f_2}{1 - 2f_2} \right)^2 \quad (212)$$

- Viscosidade a 100 °F

$$f_1 = 1.33932 |x| \Delta SG - 21.1141 \Delta SG^2 / Tb^{0.5} \quad (213)$$

$$\ln(v_1 + 450/Tb) = \ln(v_1^o + 450/Tb) \left(\frac{1 + 2f_1}{1 - 2f_1} \right)^2 \quad (214)$$

- Viscosidade a qualquer temperatura

$$Z_i = v_i + 0.7 + \exp(-1.47 - 1.84v_i - 0.51v_i^2) \quad (215)$$

$$B = \frac{\log_{10} \log_{10} Z_1 - \log_{10} \log_{10} Z_2}{\log_{10} T_1 - \log_{10} T_2} \quad (216)$$

$$\log_{10} \log_{10} Z = \log_{10} \log_{10} Z_1 + B(\log_{10} T - \log_{10} T_1) \quad (217)$$

$$\nu = Z - 0.7 - \exp\left[-0.7487 - 3.295(Z - 0.7) + 0.6119(Z - 0.7)^2 - 0.3193(z - 0.7)^3\right] \quad (218)$$

$$\nu = [\text{cS}]$$

8.1.9.2 API (1997) Procedure 11A4.2

- Viscosidade a 100°F

$$a_1 = 34.931 - 8.84387E - 2 Tb + 6.73513E - 5 Tb^2 - 1.01394E - 8 Tb^3 \quad (219)$$

$$a_2 = -2.92649 + 6.98405E - 3 Tb - 5.09947E - 6 Tb^2 + 7.49378E - 10 Tb^3 \quad (220)$$

$$\log_{10} \nu_{ref} = -1.35579 + 8.16059E - 4Tb + 8.38505E - 7Tb^2 \quad (221)$$

$$\log_{10} \nu_{cor} = a_1 + a_2 K_{uop} \quad (222)$$

$$\nu_{100} = \nu_{ref} + \nu_{cor} \quad (223)$$

- Viscosidade a 210°F

$$\log_{10} \nu_{210} = -1.92353 + 2.41071E - 4Tb + 0.51130 \log_{10}(Tb \nu_{100}) \quad (224)$$

- Viscosidade a qualquer temperatura

$$Z_i = \nu_i + 0.7 + \exp(-1.47 - 1.84\nu_i - 0.51\nu_i^2) \quad (225)$$

$$B = \frac{\log_{10} \log_{10} Z_1 - \log_{10} \log_{10} Z_2}{\log_{10} T_1 - \log_{10} T_2} \quad (226)$$

$$\log_{10} \log_{10} Z = \log_{10} \log_{10} Z_1 + B(\log_{10} T - \log_{10} T_1) \quad (227)$$

$$\nu = Z - 0.7 - \exp\left[-0.7487 - 3.295(Z - 0.7) + 0.6119(Z - 0.7)^2 - 0.3193(z - 0.7)^3\right] \quad (228)$$

$$\nu = [\text{cS}]$$

8.1.10 Viscosidade de misturas gasosas

8.1.10.1 Bromley – Wilke (1951)

$$\Phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{PM_i}{PM_j} \right)^{1/4} \right]^2}{\sqrt{8} \left[1 + \frac{PM_i}{PM_j} \right]^{1/2}} \quad (229)$$

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_i}{1 + \sum_{j=1}^n \Phi_{ij} \frac{X_i}{X_j}} \quad (230)$$

X = Fração molar

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

8.1.11 Viscosidade de misturas líquidas

8.1.11.1 Kendall – Monroe (1917)

$$\mu_m = \left(\sum_{i=1}^n X_i \mu_i^{1/3} \right)^3 \quad (231)$$

X = Fração molar

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

8.1.12 Tensão superficial

8.1.12.1 API (1997) procedure 10A3.2

$$\sigma = 673.7 \frac{[(T_c - T)/T_c]^{1.232}}{K_{UOP}} \quad (232)$$

σ [=] Dyn/cm

8.1.13 Holdup

8.1.13.1 Hughmark (1962)

$$\gamma = \frac{\rho_L}{\rho_g} \quad (233)$$

Estime um valor inicial de α

$$Re = \frac{GD}{(1-\alpha)\mu_L + \alpha\mu_g} \quad (234)$$

$$\beta = \frac{1}{1 + \left(\frac{1-x}{x}\right)\left(\frac{\rho_g}{\rho_L}\right)} \quad (235)$$

$$Fr = \frac{1}{gD} \left(\frac{Gx}{\beta\rho_g}\right)^2 \quad (237)$$

$$Y_L = 1 - \beta \quad (238)$$

$$Z = \frac{Re^{1/6} Fr^{1/8}}{Y_L^{1/4}} \quad (239)$$

$$K_H = \frac{1}{\ln \left[-0.00231515 + \frac{16.9508}{(\ln Z)^2} - 21.4233 \exp\left(\frac{2}{Z}\right) + 8.79667 \exp\left(\exp\left(\frac{1}{Z}\right)\right) \right]} \quad (240)$$

$$\frac{1}{x} = 1 - \gamma \left(1 - \frac{K_H}{\alpha}\right) \quad (241)$$

Compare $x_{\text{calculado}}$ com x_{real} e estime um novo valor de α .

X = Fração mássica do vapor

G = Fluxo mássico [Kg/m²s]

D = Diâmetro [m]

$$\alpha = \frac{A_g}{A_T} = 1 - \text{holdup}$$

8.1.13.2 Rouhani – Axelsson (1970)

$$A = \frac{1.18}{G} \left[\frac{\sigma g (\rho_L - \rho_g)}{\rho_L^2} \right]^{1/4} \quad (242)$$

$$C_0 = 1 + 0.2(1 - x) \quad (243)$$

$$B = \frac{x}{\rho_g} + \frac{1 - x}{\rho_L} \quad (244)$$

$$\alpha = \frac{x}{\rho_g} [C_0 B + A]^{-1} \quad (245)$$

X = Fração mássica do vapor

G = Fluxo mássico [Kg/m²s]

D = Diâmetro [m]

σ = Tensão superficial do líquido [N/m]

$$\alpha = \frac{A_g}{A_T} = 1 - \text{holdup}$$

8.1.13.3 Dix (Coddington – Macian, 2002)

$$u_{g/L} = \frac{G_{g/L}}{\rho_{g/L} A_T} \quad (246)$$

$$u = u_g + u_L \quad (247)$$

$$C_0 = \frac{u_g}{u} \left[1 + \left(\frac{u}{u_g} - 1 \right) \left(\frac{\rho_g}{\rho_L} \right)^{0.1} \right] \quad (248)$$

$$v_g = 2.9 \left(\frac{g\sigma(\rho_L - \rho_g)}{\rho_L^2} \right)^{1/4} \quad (249)$$

$$\alpha = \frac{u_g}{C_0 u + v_g} \quad (250)$$

G = Fluxo mássico [Kg/m²s]

U = Velocidade superficial [m/s]

σ = Tensão superficial do líquido [N/m]

$$\alpha = \frac{A_g}{A_T} = 1 - \text{holdup}$$

8.1.13.4 Chato, Newell, Wilson, Yashar, Kopke, Graham (2001)

$$X_{tt} = \left(\frac{1-x}{x} \right)^{0.9} \left(\frac{\rho_g}{\rho_L} \right)^{0.5} \left(\frac{\mu_L}{\mu_g} \right)^{0.1} \quad (251)$$

$$Ft = \left[\frac{G^2 x^3}{(1-x)\rho_g^2 g D} \right]^{0.5} \quad (252)$$

$$\alpha = (1 + 1/Ft + X_{tt})^{-0.321} \quad (253)$$

X = Fração mássica do vapor

G = Fluxo mássico [Kg/m²s]

D = Diâmetro [m]

$$\alpha = \frac{A_g}{A_T} = 1 - \text{holdup}$$

8.1.13.5 Awad – Muzychka (2005)

$$X_{tt} = \left(\frac{1-x}{x} \right)^{0.875} \left(\frac{\rho_g}{\rho_L} \right)^{0.5} \left(\frac{\mu_L}{\mu_g} \right)^{0.125} \quad (254)$$

$$\alpha = \frac{0.5}{1 + X_{tt}^{16/19}} + \frac{0.5}{1 + 0.28 X_{tt}^{0.71}} \quad (255)$$

X = Fração mássica do vapor

$$\alpha = \frac{A_g}{A_T} = 1 - \text{holdup}$$

8.1.14 Perda de carga escoamento monofásico

8.1.14.1 Romeo, Royo, Monzon (2002)

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log_{10} \left(\frac{\varepsilon/D}{3.7065} - \frac{5.0272}{\text{Re}} \log_{10} \left(\frac{\varepsilon/D}{3.827} - \frac{4.567}{\text{Re}} \log_{10} \left(\left(\frac{\varepsilon/D}{7.7918} \right)^{0.9924} + \left(\frac{5.3326}{208.815 + \text{Re}} \right)^{0.9345} \right) \right) \right) \quad (256)$$

f = fator de fricção

D = Diâmetro [m]

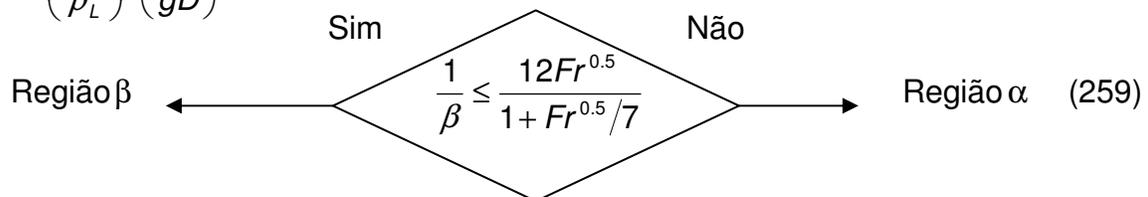
ε = rugosidade do tubo [m]

8.1.15 Perda de carga escoamento bifásico

8.1.15.1 Olujic (1985)

$$R = \frac{\rho_L}{\rho_g} \quad (257)$$

$$Fr = \left(\frac{Gx}{\rho_L} \right)^2 \left(\frac{R}{gD} \right) \quad (258)$$



- Região β

$$\theta = \frac{\mu_L}{\mu_g} \quad (260)$$

$$\mu_{TP} = \mu_L [1 - x(1 - \theta)] \quad (261)$$

$$\text{Re} = \frac{GD}{\mu_{TP}} \quad (262)$$

$$f = \left\{ -2 \log_{10} \left[\frac{\varepsilon/D}{3.7} - \frac{5.02}{\text{Re}} \log_{10} \left(\frac{\varepsilon/D}{3.7} + \frac{14.5}{\text{Re}} \right) \right] \right\}^{-2} \quad (263)$$

$$n = (0.671/\beta) [1 + (1 + 0.907\beta)^{0.5}] \quad (264)$$

$$K_2 = 1.2 \frac{(7 + 8n)(7 + 15n)}{(7 + 9n)(7 + 16n)} \quad (265)$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = f \left(\frac{G^2}{2D\rho_L} \right) [1 + x(R - 1)] [1 - x(R - 1)(K_2 - 1)] \quad (266)$$

- Região α

$$f = 0.3164 (GDx/\mu_G)^{-1/4} \quad (267)$$

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta L} \right)_{SG} = f \left(\frac{(Gx)^2}{2D\rho_G} \right) \quad (268)$$

$$\Gamma = \left(\frac{1-x}{1} \right) \left[\frac{G^2(1-x)^2}{\rho_L^2 Dg} \right]^{-1/4} \left(\frac{\rho_L}{\rho_g} \right)^{-0.5} \left(\frac{\mu_L}{\mu_g} \right)^{-1/8} \quad (269)$$

$$k_1 = 0.77R^{-0.55} \Gamma^{0.266R^{0.057}} \quad (270)$$

$$k_1 = 2.19R^{-0.61} \Gamma^{1.78R^{-0.078}} \quad (271)$$

$$k_r = (k_1^{-3} + k_2^{-3})^{-1/3} \quad (272)$$

$$k = k_r \exp \left[\left(\frac{0.006}{\varepsilon/D} - 1 \right) x^{0.2} \right] \quad (273)$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \left(\frac{\Delta P}{\Delta L} \right)_{SG} \left[1 + \frac{1-x}{xkR} \right]^{19/8} \quad (274)$$

D = Diâmetro [m]

ε = rugosidade do tubo [m]

X = Fração mássica do vapor

G = Fluxo mássico [Kg/m²s]

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

8.1.15.2 Beattie – Whalley (1982)

$$\beta = \frac{\rho_L X}{\rho_L X + \rho_g (1 - X)} \quad (275)$$

$$\mu_m = \mu_L (1 - \beta)(1 + 2.5\beta) + \mu_g \beta \quad (276)$$

$$\frac{1}{\rho_m} = \frac{X}{\rho_g} + \frac{1 - X}{\rho_L} \quad (277)$$

$$\text{Re} = \frac{DG}{\mu} \quad (278)$$

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 3.48 - 4 \log_{10} \left[2\varepsilon/D + \frac{9.35}{\text{Re}\sqrt{f}} \right] \quad (279)$$

Como a equação não é explícita em f um procedimento Newton – Raphson pode encontrar f em poucas iterações

$$Y_n = F_n - 3.48 - 4 \log_{10} \left[2\varepsilon/D + \frac{9.35 F_n}{\text{Re}} \right] \quad (280)$$

$$\frac{dY_n}{dF} = 1 - \frac{4}{\ln(10)} \left[2\varepsilon/D + \frac{9.35 F_n}{\text{Re}} \right]^{-1} \left(\frac{9.35}{\text{Re}} \right) \quad (281)$$

$$F_{n+1} = F_n - Y_n / \frac{dY_n}{dF} \quad (282)$$

$$F = \frac{1}{\sqrt{f}} \quad (283)$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \frac{2fG^2}{\rho_m D} \quad (284)$$

D = Diâmetro [m]

ε = rugosidade do tubo [m]

X = Fração mássica do vapor

G = Fluxo mássico [Kg/m²s]

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

8.1.16 Capacidade calorífica de frações líquidas

8.1.16.1 API (1997) Procedure 7D2.2

Para $T_r \leq 0.85$

$$C_p = A_1 + A_2 T + A_3 T^2 \quad (285)$$

$$A_1 = -1.17126 + (0.023722 + 0.024907 SPGR) K_{UOP} + \frac{1.14982 - 0.046535 K_{UOP}}{SPGR} \quad (286)$$

$$A_2 = (10^{-4}) (1 + 0.82463 K_{UOP}) \left(1.12172 - \frac{0.27634}{SPGR} \right) \quad (287)$$

$$A_3 = (10^{-8}) (1 + 0.82463 K_{UOP}) \left(2.9027 - \frac{0.70958}{SPGR} \right) \quad (288)$$

Cp [=] BTU/Lb°R

8.1.17 Capacidade calorífica de frações gasosas

8.1.17.1 API (1997) Procedures 7D4.2, 7D3.6, 7E1.6, 6B1.8

$$C_p = A_1 + A_2 T + A_3 T^2 - \frac{R}{PM} \left[\frac{C_p^0 - C_p}{R} \right] \quad (289)$$

$$A_1 = -0.35644 + 0.02972 K_{UOP} + A_4 \left(0.29502 - \frac{0.24846}{SPGR} \right) \quad (290)$$

$$A_2 = (-10^{-4}) \left[2.9247 - (1.5524 - 0.05543 K_{UOP}) K_{UOP} + A_4 \left(6.0283 - \frac{5.0694}{SPGR} \right) \right] \quad (291)$$

$$A_3 = (-10^{-7})[1.6946 + 0.0844 A_4] \quad (292)$$

Para $10 < K_{UOP} < 12.8$ com $0.7 < SPGR < 0.885$

$$A_4 = \left[\left(\frac{12.8}{K_{UOP}} - 1 \right) \left(1 - \frac{10}{K_{UOP}} \right) (SPGR - 0.885)(SPGR - 0.7)(10^4) \right]^2 \quad (293)$$

Para qualquer outro caso

$$A_4 = 0 \quad (294)$$

$\left[\frac{C_p^0 - C_p}{R} \right]$ = Efeito adimensional da pressão na capacidade calorífica isobárica

$$\left[\frac{C_p^0 - C_p}{R} \right] = \left[\frac{C_p^0 - C_p}{R} \right]^0 + \frac{w}{w^{(h)}} \left(\left[\frac{C_p^0 - C_p}{R} \right]^{(h)} - \left[\frac{C_p^0 - C_p}{R} \right]^{(0)} \right) \quad (295)$$

- Os sobrescritos 0 e h indicam fluido simples e fluido pesado de referência respectivamente.
- $W^{(h)}$ = fator acêntrico do fluido pesado (octano) 0.3978

$$\left[\frac{C_p^0 - C_p}{R} \right]^{(i)} = 1 + \frac{Tr \left(\frac{\partial Pr}{\partial Tr} \right)_{Vr}^2}{\left(\frac{\partial Pr}{\partial Vr} \right)_{Tr}} + \left[\frac{\Delta C_v}{R} \right]^{(i)} \quad (296)$$

$$\left(\frac{\partial Pr}{\partial Tr} \right)_{Vr} = \frac{1}{Vr} \left\{ 1 + \frac{b_1 + b_3/Tr^2 + 2b_4/Tr^3 + c_1 - 2c_3/Tr^3 + d_1}{Vr} + \frac{d_1}{Vr^5} \right\} - \frac{2c_4}{Tr^3 Vr^2} \left[\left(\beta + \frac{\gamma}{Vr^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{Vr^2} \right) \right] \quad (297)$$

$$\left(\frac{\partial Pr}{\partial Vr} \right)_{Tr} = \frac{-Tr}{Vr^2} \left\{ 1 + \frac{2B}{Vr} + \frac{3C}{Vr^2} + \frac{6D}{Vr^5} + \frac{c_4}{Tr^3 Vr^2} \left(3\beta + \left\{ 5 - 2 \left(\beta + \frac{\gamma}{Vr^2} \right) \right\} \frac{\gamma}{Vr^2} \right) \exp\left(\frac{\gamma}{Vr^2} \right) \right\} \quad (298)$$

$$B = b_1 - \frac{b_2}{Tr} - \frac{b_3}{Tr^2} - \frac{b_4}{Tr^3} \quad (299)$$

$$C = c_1 - \frac{c_2}{Tr} + \frac{c_3}{Tr^2} \quad (300)$$

$$D = d_1 + \frac{d_2}{Tr} \quad (301)$$

$b_1, b_2, b_3, b_4, c_1, c_2, c_3, c_4, d_1, d_2, \gamma, \beta$ são dois grupos de constantes para o fluido simples e para o fluido pesado de referencia.

Constante	Fluido simples	Fluido pesado de referencia
b_1	0.1181193	0.2026579
b_2	0.265728	0.331511
b_3	0.154790	0.027655
b_4	0.030323	0.203488
c_1	0.0236744	0.0313385
c_2	0.0186984	0.0503618
c_3	0.0	0.016901
c_4	0.042724	0.041577
$d_1 \times 10^4$	0.155488	0.48736
$d_2 \times 10^4$	0.623689	0.0740336
γ	0.65392	1.226
β	0.060167	0.03754

Calcula V_r e Z para o fluido simples e para o fluido pesado

$$Z^{(i)} = \frac{P_r V_r}{T_r} = 1 + \frac{B}{V_r} + \frac{C}{V_r^2} + \frac{D}{V_r^5} + \frac{c_4}{T_r^3 V_r^2} \left(\beta + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right) \quad (302)$$

Como a equação não é explícita em V_r , então é necessário realizar um processo iterativo de busca (*interval halving*) para obter V_r a partir de um ponto de partida. A equação tem várias raízes e a solução pode convergir para um valor errado. Raízes erradas são facilmente identificáveis porque diferem notavelmente do valor certo.

Quando a equação é aplicada ao fluido simples

$$\left[\frac{\Delta C_v}{R} \right]^{(i)} = \left[\frac{C_v^0 - C_v}{R} \right]^{(0)} \quad (303)$$

Quando a equação é aplicada ao fluido pesado de referencia

$$\left[\frac{\Delta C_v}{R} \right]^{(i)} = \left[\frac{C_v^0 - C_v}{R} \right]^{(h)} \quad (304)$$

$$\left[\frac{C_v^0 - C_v}{R} \right] = \text{adimensional da pressão na capacidade calorífica isocórica}$$

$$\left[\frac{C_v^0 - C_v}{R} \right]^{(i)} = \frac{2 \left(b_3 + 3 \frac{b_4}{T_r} \right)}{T_r^2 V_r} + \frac{3c_3}{T_r^3 V_r^2} + 6E \quad (305)$$

$$E = \frac{c_4}{2T_r^3 \gamma} \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp \left(-\frac{\gamma}{V_r^2} \right) \right] \quad (306)$$

Cp [=] BTU/Lb°R

8.1.18 Entalpia de frações líquidas

8.1.18.1 API (1997) Procedure 7B4.7

Fase líquida onde $T_r \leq 0.8$ e $P_r \leq 1.0$

$$H_L = A_1 [T - 259.7] + A_2 [T^2 - (259.7)^2] + A_3 [T^3 - (259.7)^3] \quad (307)$$

$$A_1 = 10^{-3} \left[-1171.26 + (23.722 + 24.907 SPGR) K_{UOP} + \frac{1149.82 - 46.535 K_{UOP}}{SPGR} \right] \quad (308)$$

$$A_2 = (10^{-6}) \left(1 + 0.82463 K_{UOP} \right) \left(56.086 - \frac{13.817}{SPGR} \right) \quad (309)$$

$$A_3 = (10^{-8}) \left(1 + 0.82463 K_{UOP} \right) \left(2.9027 - \frac{0.70958}{SPGR} \right) \quad (310)$$

8.1.19 Entalpia de frações gasosas

8.1.19.1 API (1997) Procedures 7B4.7, 7B3.1, 7B3.2, 6B1.8

$$H = H_L^\Gamma + B_1 [T - 0.8T_c] + B_2 [T^2 - (0.8T_c)^2] + B_3 [T^3 - (0.8T_c)^3] + \frac{RT_c}{M} \left[4.507 + 5.266w - \left(\frac{\tilde{H}^0 - \tilde{H}}{RT_c} \right) \right] \quad (311)$$

$$\left(\frac{\tilde{H}^0 - \tilde{H}}{RT_c}\right) = \text{Efeito adimensional da pressão na entalpia}$$

H_L^r = Entalpia líquida calculada à temperatura reduzida de 0.8 com o procedimento 7.1.16.1

$$B_1 = 10^{-3} \left[-356.44 + 29.72K + B_4 \left(295.02 - \frac{248.46}{SPGR} \right) \right] \quad (312)$$

$$B_2 = (10^{-6}) \left[-146.24 - (77.62 - 2.772K)K + B_4 \left(301.42 - \frac{253.87}{SPGR} \right) \right] \quad (313)$$

$$B_3 = (10^{-9}) [-56.487 + 2.95B_4] \quad (314)$$

Para $10 < K < 12.8$ com $0.7 < SPGR < 0.885$

$$B_4 = \left[\left(\frac{12.8}{K} - 1 \right) \left(1 - \frac{10}{K} \right) (SPGR - 0.885)(SPGR - 0.7)(10^4) \right]^2 \quad (315)$$

Para qualquer outro caso $B_4 = 0$

$$\left(\frac{\tilde{H}^0 - \tilde{H}}{RT_c}\right) = \left(\frac{\tilde{H}^0 - \tilde{H}}{RT_c}\right)^{(0)} + \frac{w}{w^h} \left[\left(\frac{\tilde{H}^0 - \tilde{H}}{RT_c}\right)^{(h)} - \left(\frac{\tilde{H}^0 - \tilde{H}}{RT_c}\right)^{(0)} \right] \quad (316)$$

- Os sobrescritos 0 e h indicam fluido simples e fluido pesado de referência respectivamente.
- $W^{(h)}$ = fator acêntrico do fluido pesado (octano) 0.3978

$$\left(\frac{\tilde{H}^0 - \tilde{H}}{RT_c}\right)^{(i)} = -T_r \left\{ Z^{(i)} - 1 - \frac{b_2 + 2b_3/T_r + 3b_4/T_r^2}{T_r V_r} - \frac{c_2 - 3c_3/T_r^2}{2T_r V_r^2} + \frac{d_2}{5T_r V_r^5} + 3E \right\} \quad (317)$$

$$E = \frac{c_4}{2T_r^3 \gamma} \left[\beta + 1 - \left(\beta + 1 + \frac{\gamma}{V_r^2} \right) \exp\left(-\frac{\gamma}{V_r^2}\right) \right] \quad (318)$$

Calcula $Z^{(i)}$ e V_r com as mesmas equações e constantes encontradas no procedimento 7.1.15.1

$H [=]$ BTU/Lb

8.1.20 Condutividade térmica de frações líquidas

8.1.20.1 API (1997) Procedure 12A3.2

$$K = Tb^{0.2904} [9.961 E - 3 - (5.361 E - 6 T)] \quad (319)$$

$K [=]$ BTU/hr ft °F

8.1.21 Condutividade térmica de gases

8.1.21.1 API (1997) Procedures 12B1.1, 12C1.1, 12B3.1

- Hidrogênio

$$K = 4.681E - 3 + (2.0E - 4 T) + (-3.6 E - 8 T^2) + 1.7 E - 3 \ln (P) \quad (320)$$

- Sulfuro de Hidrogênio

$$K = -1.51 E - 3 + (2.25 E - 5 T) + (3.32 E - 10 T^2) \quad (321)$$

- Hidrocarbonetos gases

$$K = A + BT + CT^2 \quad (322)$$

	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^5$	$C \cdot 10^8$
Metano	16.77	4.358	1.335
Eteno	9.33	3.231	2.139
Etano	8.74	4.343	1.364
Propeno	7.23	3.296	1.442
Propano	7.54	3.362	1.971
n-Butano	6.91	2.809	2.841
1-Buteno	7.72	1.475	6.590

- Frações gasosas

$$K = 0.0013349 + \frac{0.24628}{PM} + \frac{1.1493}{PM^2} + T \left(3.2768E-5 + \frac{4.1881E-5}{PM} + \frac{0.0018427}{PM^2} \right) \quad (323)$$

$K [=]$ BTU/hr ft °F

8.1.22 Condutividade térmica de misturas líquidas

8.1.22.1 API (1997) Procedure 12A2.1

$$\phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_j x_j V_j} \quad (324)$$

$$k_{ij} = 2 \left(\frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_j} \right)^{-1} \quad (325)$$

$$K = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j k_{ij} \quad (326)$$

Onde $k_{ij} = k_{ji}$ e $k_{ii} = k_i$

X_i = Fração molar

V_i = Volume molar [ft³/Lbmol]

k_i = Condutividade térmica [BTU/hr ft °F]

8.1.23 Condutividade térmica de misturas gasosas

8.1.23.1 API (1997) Procedure 12B2.1

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{\mu_i}{\mu_j} \left(\frac{PM_j}{PM_i} \right)^{3/4} \frac{\left(1 + \frac{S_i}{T} \right)^{-1/2}}{\left(1 + \frac{S_j}{T} \right)} \right]^2 \right\} \frac{\left(1 + \frac{S_{ij}}{T} \right)}{\left(1 + \frac{S_i}{T} \right)} \quad (327)$$

S_i, S_j (Sutherland constants) = 1.5 Tb

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

$$K = \sum_{i=1}^n \frac{k_i}{\frac{1}{x_i} \sum_{j=1}^n A_{ij} x_j} \quad (328)$$

X_i = Fração molar

k_i = Condutividade térmica [BTU/hr ft °F]

8.1.24 Coeficientes de transferência de calor

8.1.24.1 Escoamento monofásico, Sieder – Tate (1936)

$$Re_L = \frac{\rho u D}{\mu} \quad (329)$$

$$Pr_L = \frac{Cp \mu}{k} \quad (330)$$

$$h_L = 0.027 Re_L^{4/5} Pr_L^{1/3} \left(\frac{k}{D} \right) \left(\frac{\mu_B}{\mu_W} \right)^{0.14} \quad (331)$$

k_i = Condutividade térmica [W/m K]

u = Velocidade [m/s]

D = Diâmetro [m]

Cp = Capacidade calorífica [KJ/Kg K]

μ_B = Viscosidade bulk, viscosidade a temperatura do fluido [Kg/ms]

μ_W = Viscosidade a temperatura de parede [Kg/ms]

h_L [=] W/m²K

8.1.24.2 Escoamento Bifásico, Kim – Ghajar (2006)

$$Re_L = \frac{4 \dot{m}_L}{\pi \mu_L D \sqrt{H_{up}}} \quad (332)$$

$$Pr_i = \frac{Cp_i \mu_i}{k_i} \quad (333)$$

Subscrito i indica fase líquida ou fase gasosa

$$h_{TP} = H_{up} h_L \left\{ 1 + 0.7 \left[\left(\frac{x}{1-x} \right)^{0.08} \left(\frac{1-H_{up}}{H_{up}} \right)^{0.06} \left(\frac{Pr_G}{Pr_L} \right)^{0.03} \left(\frac{\mu_G}{\mu_L} \right)^{-0.14} \right] \right\} \quad (334)$$

h_L como calculado no procedimento 7.1.22.1

H_{up} = Holdup

X = Fração mássica do vapor

D = Diâmetro [m]

\dot{m}_L = Vazão mássico do líquido [Kg/s]

h_{TP} [=] W/m²K

8.1.25 Coeficiente global de transferência de calor

$$R_B = FR_L H_{UP} + FR_V (1 - H_{UP}) \quad (335)$$

$$U_G = \left(R_B \frac{D_{ext}}{D_{int}} + \frac{D_{ext}}{2k_{Tub}} \ln \left(\frac{D_{ext}}{D_{int}} \right) + \frac{D_C}{2k_{coque}} \ln \left(\frac{D_C}{D_{int}} \right) + \frac{D_{ext}}{hD_{int}} \right)^{-1} \quad (336)$$

D_{ext} = Diâmetro externo [m]

D_{int} = Diâmetro interno [m]

D_C = Diâmetro interno com deposição de coque [m]

k_{Tub} = Condutividade térmica do tubo [W/m K]

k_{coque} = Condutividade térmica do coque [W/m K]

h = Coeficiente de transferência de calor do fluido [W/m²K]

H_{up} = Holdup

$FR_{L,V}$ = Fouling resistance do líquido ou do vapor, respectivamente [m²K/W]

U_G [=] W/m²K

8.1.26 Calor de combustão

8.1.26.1 API (1997) procedure 14A1.3

$$\Delta H_{comb}^0 = 16.796 + 54.5G - 0.217G^2 - 0.0019G^3 \quad (337)$$

G = Densidade API

ΔH_{comb}^0 = Calor de combustão no estado de referencia a 60°F [BTU/Lb]

8.1.27 Calor de reação

8.1.27.1 Nelson (1969)

$$\Delta H_r = \left[\sum x_w \Delta H_{comb}^0 \right]^{rea} - \left[\sum x_w \Delta H_{comb}^0 \right]^{prod} + \int_{T_{ref}}^T Cp^{prod} dT \quad (338)$$

Os sobrescritos *rea* e *prod* indicam reativos e produtos respectivamente.

x_w = Fração mássica

Cp = Capacidade calorífica [BTU/Lb °R]

ΔH_r = Calor de reação [BTU/Lb]